

PCT/JP 2004/016291  
27.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 1月 8日

REC'D 23 DEC 2004

WIPO

POT

出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-002701  
[ST. 10/C]: [JP 2004-002701]

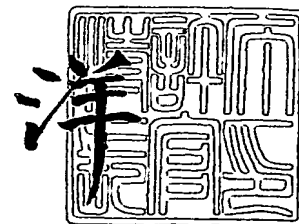
出 願 人  
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



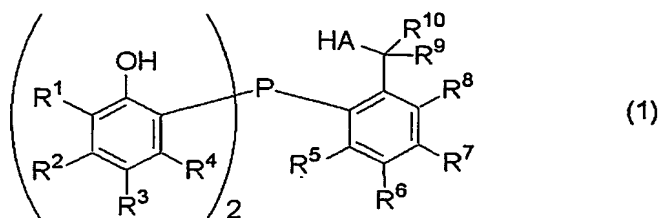
出証番号 出証特2004-3083762

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P156616  
【提出日】 平成16年 1月 8日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08F 4/642  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 今本 有香  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 花岡 秀典  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002093  
    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100093285  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 久保山 隆  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100113000  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 中山 亨  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100119471  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 榎本 雅之  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 010238  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0212949

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

式 (1)



(式中、Aは元素の周期律表の第16族の元素を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  は、同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基または置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素で置換されていてもよいアミノ基を示す。)

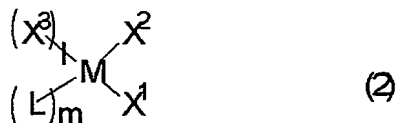
で示される置換フェノール。

## 【請求項 2】

Aが酸素原子である請求項1に記載の置換フェノール。

## 【請求項 3】

式 (1) で示される置換フェノールと式 (2)



(式中、Mは元素の周期律表の第4族の元素を示し、 $X^1$ 、 $X^2$  および  $X^3$  は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基または炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたアミノ基を示し、Lは中性配位子を示し、 $l$  と  $m$  は独立に0～2の整数を示す。)

で示される遷移金属化合物とを反応させてなる遷移金属錯体と、下記化合物 (A) を組合わせてなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

化合物 (A) : 下記化合物 (A1) ～ (A3) のいずれか、あるいはそれらの2種以上の混合物

(A1) : 式 (E1)  $a$  A1 (Z)  $3-a$  で示される有機アルミニウム化合物、

(A2) : 式  $\{-A1(E2)-O-\}$   $b$  で示される構造を有する環状のアルミノキサン、

(A3) : 式 (E3)  $\{-A1(E3)-O-\}$   $c$  A1 (E3)  $2$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(式中、E1～E3は同一または相異なり、炭素原子数1～8の炭化水素基であり、Zは同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表し、 $a$  は1、2または3を、 $b$  は2以上の整数を、 $c$  は1以上の整数を表す。)

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載の遷移金属錯体と上記化合物 (A) および下記化合物 (B) を組合わせてなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

化合物 (B) : 下記化合物 (B1) ~ (B3) のいずれか、あるいはそれらの 2 種以上の混合物

(B1) : 式 BQ1 Q2 Q3 で表されるホウ素化合物、

(B2) : 式  $Z^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$  で表されるホウ素化合物、

(B3) : 式  $(L-H)^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$  で表されるホウ素化合物

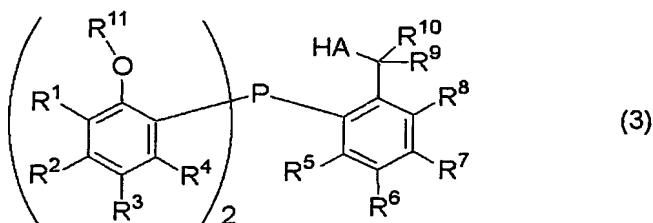
(式中、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、Q1 ~ Q4 は同一または相異なり、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたシリル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコシル基または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたアミノ基を示す。)

## 【請求項 5】

請求項 3 または 4 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

## 【請求項 6】

式 (3)



(式中、A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  は、前記と同じ意味を表し、 $R^{11}$  は、置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基または置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基を示す。)

で示されるホスフィン化合物。

## 【請求項 7】

A が酸素原子である請求項 6 に記載のホスフィン化合物。

## 【請求項 8】

$R^{11}$  が置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基である請求項 6 または 7 に記載のホスフィン化合物。

## 【請求項 9】

$R^{11}$  がメトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、トリメチルシリルエトキシメチル基、1-エトキシエチル基である請求項 6 または 7 に記載のホスフィン化合物。

## 【請求項 10】

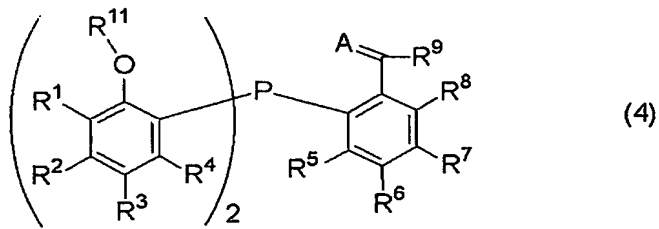
式 (3) で示されるホスフィン化合物と酸とを反応させることを特徴とする式 (1) で示される置換フェノールの製造方法。

## 【請求項 11】

酸が塩化水素である請求項 10 に記載の製造方法。

## 【請求項 12】

式 (4)



(式中、A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{11}$  は、前記と同じ意味を表す。)

で示されるトリアリールホスフィン化合物と金属水素化物または式 (5)

$R^{10}-Y$

(式中、 $R^{10}$  は前記と同じ意味を表し、Y はアルカリ土類金属ハライドまたはアルカリ金属を示す。)

で示される有機金属を反応させることを特徴とする式 (3) で示されるホスフィン化合物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】置換フェノール、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は置換フェノール、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、2個の水酸基とホスフィンを有する有機化合物と遷移金属との反応物（例えば、2, 2'-（フェニルホスフィド）ビス（6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）（テトラヒドロフラン）チタニウムジクロライド）をオレフィン重合体の製造方法に用いる例（例えば、特許文献1参照。）などが報告されている。

【特許文献1】特開平10-218922号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、優れたオレフィン重合用触媒を開発することを目的とする。

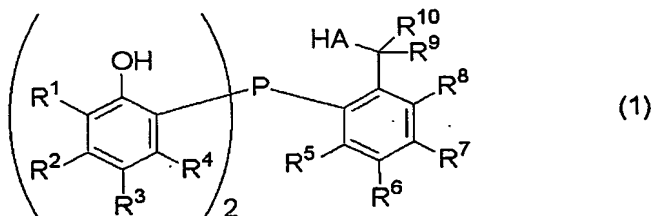
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは上記の目的を達成するために、置換フェノールおよびオレフィン重合用触媒について鋭意研究を続けてきた。その結果、新規な置換フェノールを見出し本発明を完成させるに至った。

【0005】

すなわち、本発明は式（1）



（式中、Aは元素の周期律表の第16族の元素を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  は、同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基または置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素で置換されていてもよいアミノ基を示す。）

で示される置換フェノール、該置換フェノールと式（2）



（式中、Mは元素の周期律表の第4族の元素を示し、 $X^1$ 、 $X^2$  および  $X^3$  は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素で置換されていてもよいアミノ基を示す。）

炭素原子数 6～20 のアリール基、置換されていてもよい炭素原子数 1～10 のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアラルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリールオキシ基または炭素原子数 1～20 の炭化水素で置換されたアミノ基を示し、L はエーテル、スルフィド、アミン、ホスフィン、オレフィンなどの中性配位子を示し、l と m は独立に 0～2 の整数を示す。)

で示される遷移金属化合物とを反応させてなる遷移金属錯体と、下記化合物 (A) を組合わせてなるオレフィン重合用触媒；およびさらに下記化合物 (B) を組合わせてなるオレフィン重合用触媒ならびにオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。

化合物 (A) : 下記化合物 (A1) ～ (A3) のいずれか、あるいはそれらの 2 種以上の混合物

(A1) : 式 (E1)  $a A l (Z) 3-a$  で示される有機アルミニウム化合物

(A2) : 式  $\{-A l (E2) -O-\} b$  で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(A3) : 式 (E3)  $\{-A l (E3) -O-\} c A l (E3) 2$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(式中、E1 ～ E3 は同一または相異なり、炭素原子数 1～8 の炭化水素基であり、Z は同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表し、a は 1、2 または 3 を、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

化合物 (B) : 下記化合物 (B1) ～ (B3) のいずれか、あるいはそれらの 2 種以上の混合物

(B1) : 式  $B Q1 Q2 Q3$  で表されるホウ素化合物、

(B2) : 式  $Z+ (B Q1 Q2 Q3 Q4) -$  で表されるホウ素化合物、

(B3) : 式  $(L-H) + (B Q1 Q2 Q3 Q4) -$  で表されるホウ素化合物

(式中、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、Q1 ～ Q4 は同一または相異なり、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数 1～20 の炭化水素で置換されたシリル基、炭素原子数 1～20 のアルコキシ基または炭素原子数 1～20 の炭化水素で置換されたアミノ基を示す。)

【発明の効果】

【0006】

本発明により得られる遷移金属錯体を触媒成分として用いることにより、優れた触媒活性でポリオレフィンを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明について詳細に説明する。

式 (1) で示される置換フェノールにおいて、A の元素の周期律表の第 16 族の元素とは酸素原子、硫黄原子、セレン原子等が挙げられ、好ましくは酸素原子が挙げられる。

【0008】

式 (1)、(2) で示される化合物において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  または  $X^3$  における、ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子が挙げられる。

【0009】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  または  $X^3$  における炭素原子数 1～10 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基が例示され、さらにこれらの基がハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基または炭化水素で置換されたシリル基で置換され

た置換基が例示され、その具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、トリクロロメチル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、トリメチルシリルメチル基などが例示される。置換されていてもよい炭素原子数1~10のアルキル基うち、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基等が好ましいものとして例示され、さらに好ましくはメチル基、tert-ブチル基が挙げられる。

#### 【0010】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  または  $X^3$  における炭素原子数7~20のアラルキル基としては、ベンジル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、ジフェニルメチル基等が例示され、これらの基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基または炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、

(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、

(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、

(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、

(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、(フルオロフェニル)メチル基、(ジフルオロフェニル)メチル基、(ペンタフルオロフェニル)メチル基、(クロロフェニル)メチル基、(メトキシフェニル)メチル基、(フェノキシフェニル)メチル基、(ジメチルアミノフェニル)メチル基、(トリメチルシリルフェニル)メチル基などが例示される。特に好ましい置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基としてはベンジル基が例示される。

#### 【0011】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  または  $X^3$  における炭素原子数6~20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

これらの基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基または炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチル



フェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、4-トリメチルシリルフェニル基などが例示される。特に好ましい置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基としては、フェニル基が例示される。

#### 【0012】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  または  $X^3$  における炭素原子数1~10のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基が例示される。これらはさらに置換されていてもよく、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基または炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示される。

置換されたアルコキシ基の具体例としては、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、フルオロエトキシ基、ジフルオロエトキシ基、トリフルオロエトキシ基、テトラフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロプロポキシ基、パーフルオロブチルオキシ基、パーフルオロペンチルオキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基、パーフルオロデシルオキシ基、トリクロロメチルオキシ基、メトキシメトキシ基、フェノキシメトキシ基、ジメチルアミノメトキシ基、トリメチルシリルメトキシ基などが例示される。好ましい置換されていてもよい炭素原子数1~10のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が例示される。

#### 【0013】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  または  $R^{10}$  における置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基などの炭素原子数6~20のアリール基等が挙げられる。かかる炭素数1~20の炭化水素で置換されたシリル基としては、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-プロピルシリル基、トリ-イソプロピルシリル基、トリ-*n*-ブチルシリル基、トリ-*sec*-ブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基、トリ-イソブチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリ-*n*-ペンチルシリル基、トリ-*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの3置換シリル基等が挙げられ、好ましくはトリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基が挙げられる。これらの置換されたシリル基はいずれもがその炭化水素基がハロゲン原子、例えば、フッ素原子で置換されたものも例示される。

#### 【0014】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  または  $X^3$  における炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基、ジフェニルメトキシ基が例示され、これらはさらに置換されていてもよく、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基または炭化水素で置換されたシ

リル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2, 3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(n-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(n-ブチルフェニル)メトキシ基、(sec-ブチルフェニル)メトキシ基、(tert-ブチルフェニル)メトキシ基、(n-ペンチルフェニル)メトキシ基、(ネオペンチルフェニル)メトキシ基、(n-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(n-オクチルフェニル)メトキシ基、(n-デシルフェニル)メトキシ基、(n-ドデシルフェニル)メトキシ基、(フルオロフェニル)メチル基、(ジフルオロフェニル)メチル基、(ペンタフルオロフェニル)メチル基、(クロロフェニル)メチル基、(メトキシフェニル)メチル基、(フェノキシフェニル)メチル基、(ジメチルアミノフェニル)メチル基、(トリメチルシリルフェニル)メチル基などが例示される。特に好ましい置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基としてはベンジルオキシ基が例示される。

#### 【0015】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  または  $X^3$  における炭素原子数6~20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基が挙げられる。

これらはさらに置換されていてもよく、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基、炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、

2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n-ブチルフェノキシ基、sec-ブチルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、n-ヘキシルフェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-デシルフェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基、2-フルオロフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、4-フルオロフェノキシ基、3, 5-ジフルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、2-メトキシフェノキシ基、3-メトキシフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-フェノキシフェノキシ基、4-ジメチルアミノフェノキシ基、4-トリメチルシリルフェノキシ基などが例示される。特に好ましい置換されていてもよい炭素原子数7~20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。

#### 【0016】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  または  $X^3$  における置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素で置換されていてもよいアミノ基の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、n-デ

シル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基などの炭素原子数6~20のアリール基、またはピロール基等が挙げられる。かかる炭素数1~20の炭化水素で置換されたアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ピロール基等が挙げられ、好ましい炭素原子数1~20の炭化水素で置換されていてもよいアミノ基としては、無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ピロール基等が挙げられる。

#### 【0017】

式(2)で示される遷移金属化合物において、Mは元素の周期律表の第4族の元素であり、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などが挙げられ、好ましくはチタン原子が挙げられる。

#### 【0018】

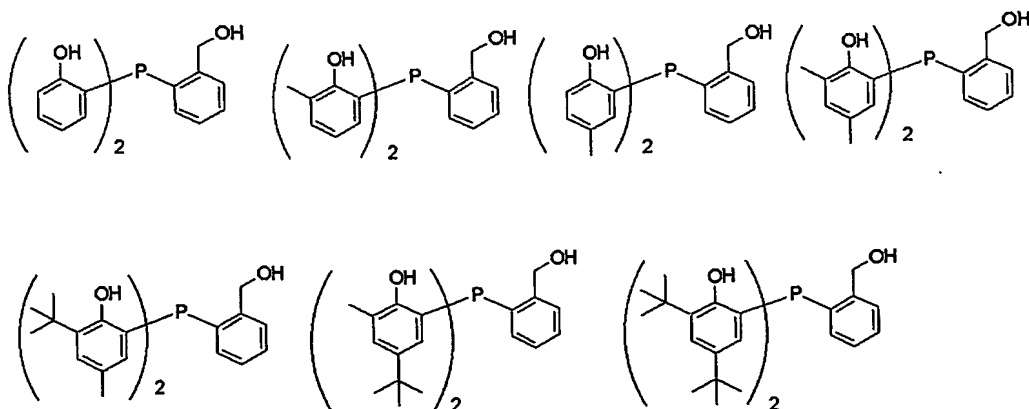
Lで示される中性配位子とは、エーテル、スルフィド、アミン、ホスフィン、オレフィンなどの中性官能基を有する分子を示し、分子内に複数箇所の配位官能基を有していてもよい。

#### 【0019】

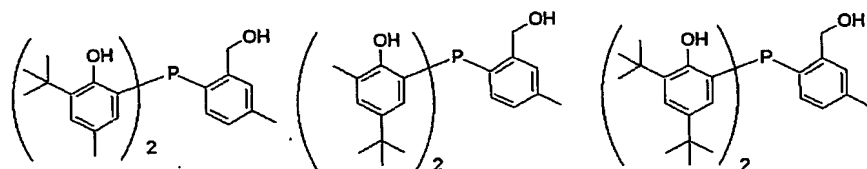
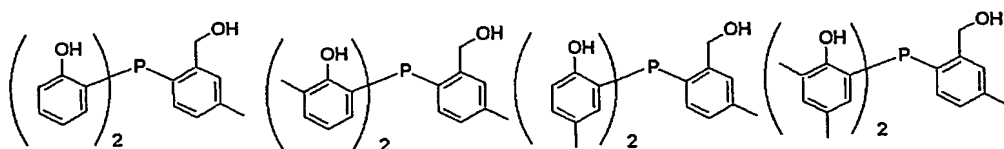
かかる中性配位子としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル *tert*-ブチルエーテル、フラン、テトラヒドロフラン、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、メチル *tert*-ブチルスルフィド、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、エチレンジチオール ジメチルスルフィド、エチレンジチオール ジエチルスルフィド、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ピリジン、2, 2'-ビピリジン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-*tert*-ブチルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ビナフチル、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、オクテン、オクタジエン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、ノルボルネン、ノルボルナジエン等が挙げられる。

#### 【0020】

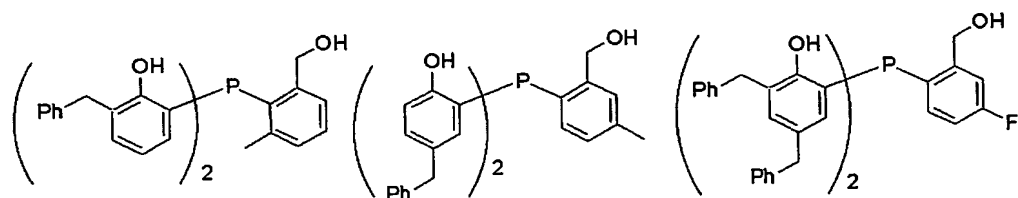
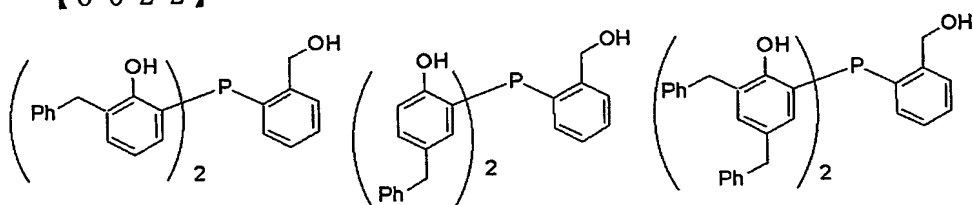
式(1)で示される置換フェノールとしては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。



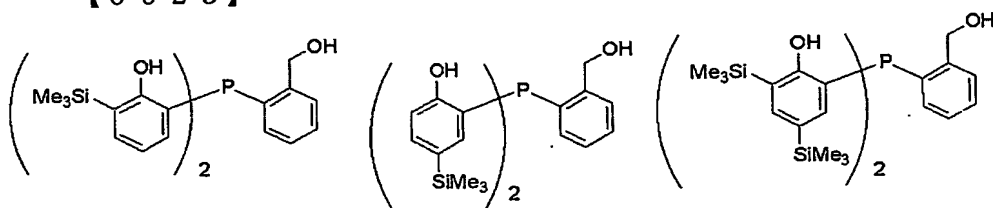
#### 【0021】



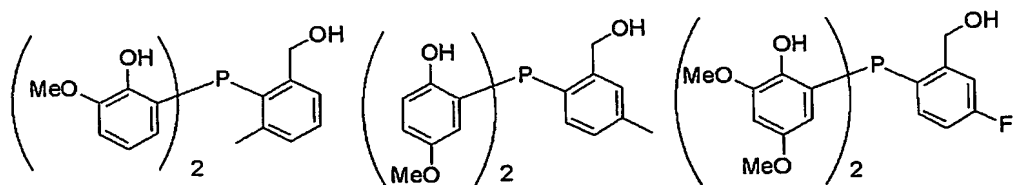
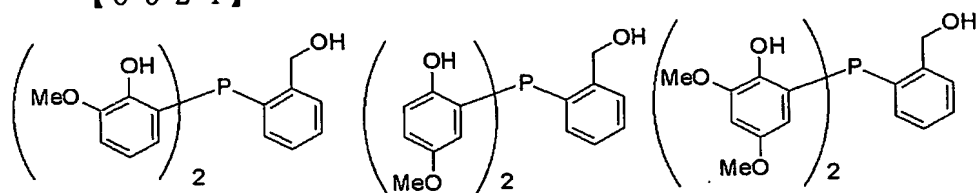
【0022】



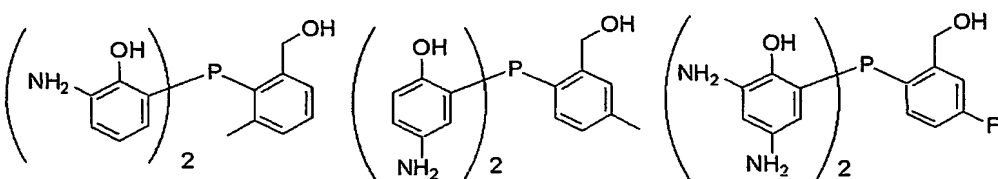
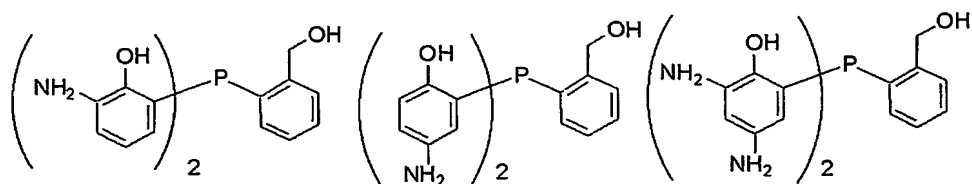
【0023】



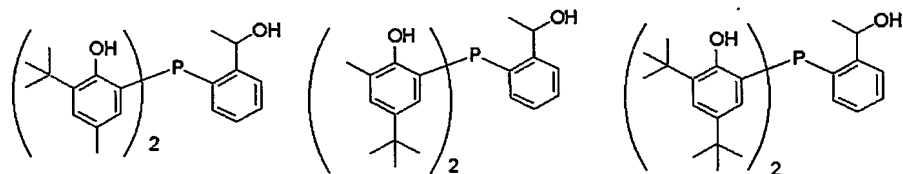
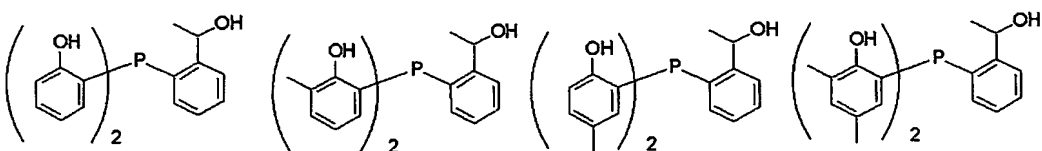
【0024】



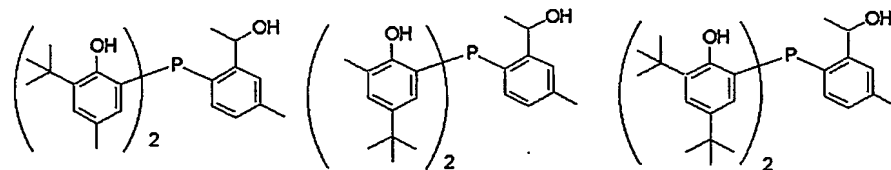
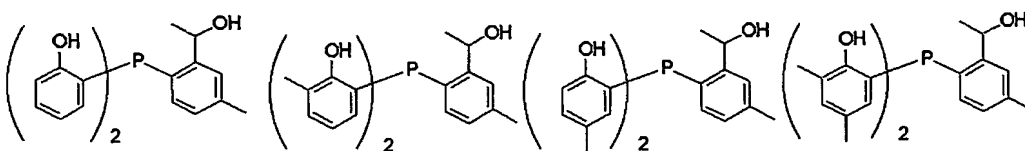
【0025】



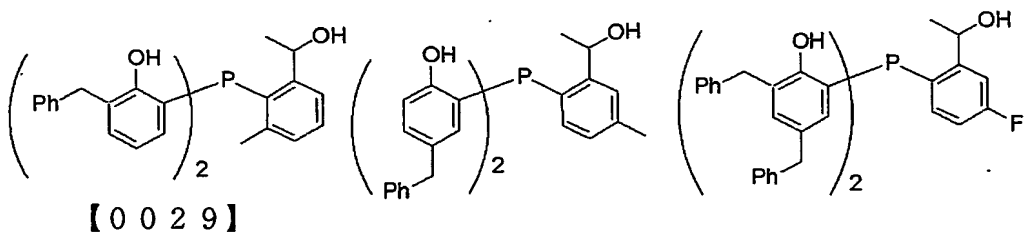
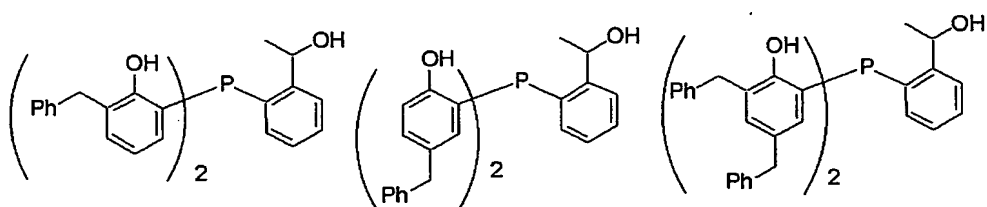
【0026】



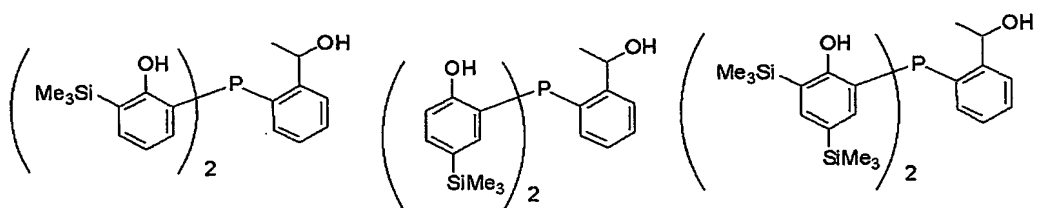
【0027】



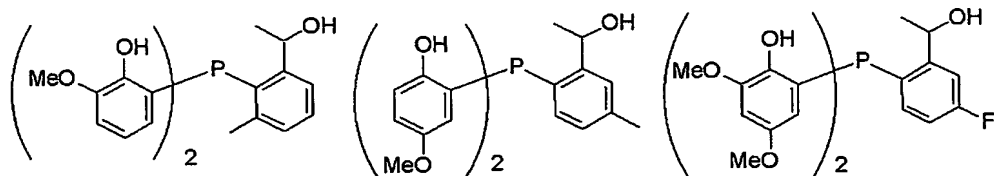
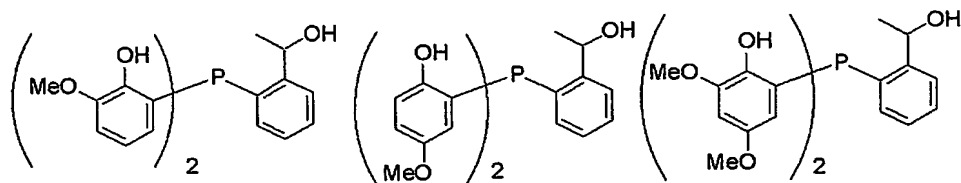
【0028】



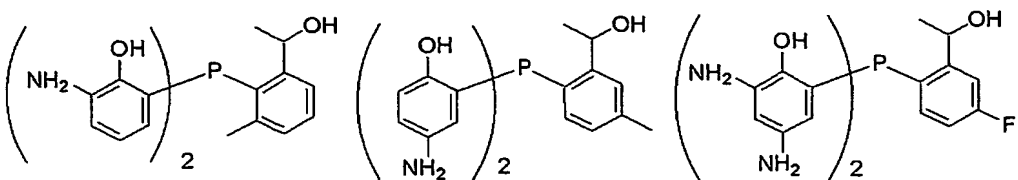
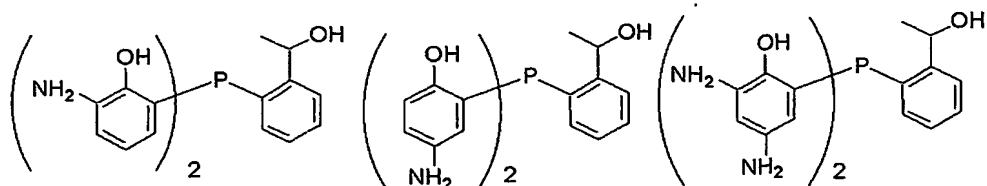
【0029】



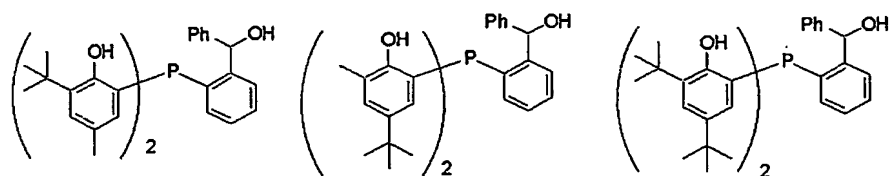
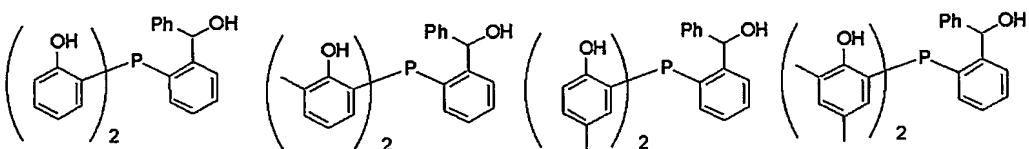
【0030】



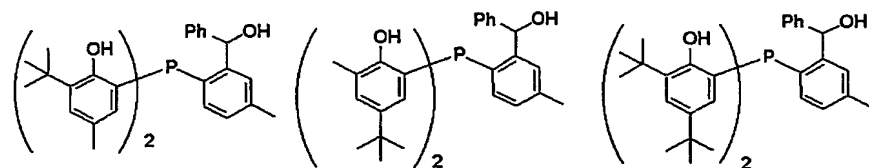
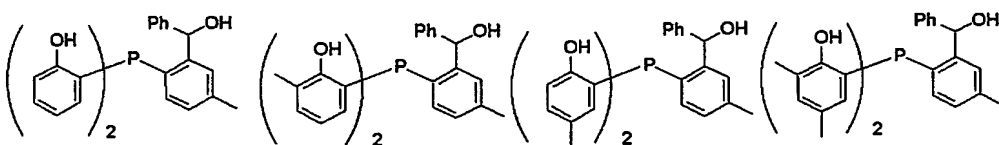
【0031】



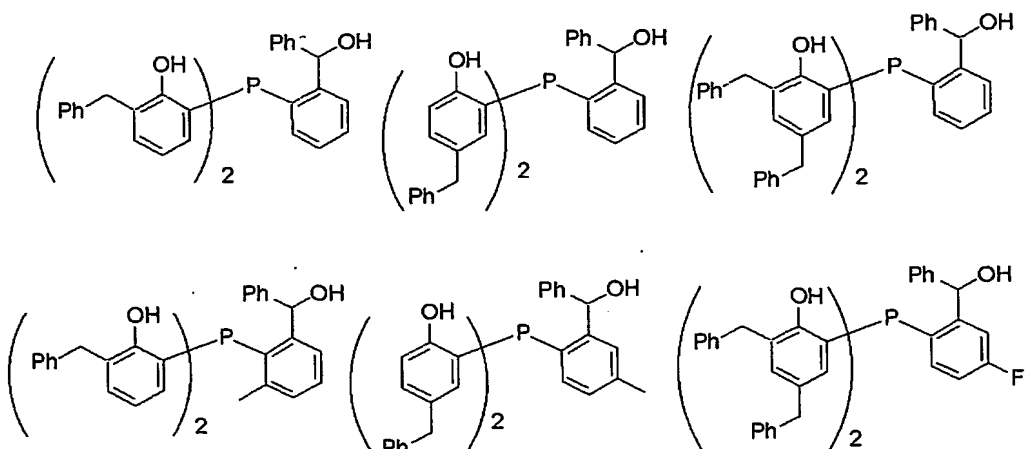
【0032】



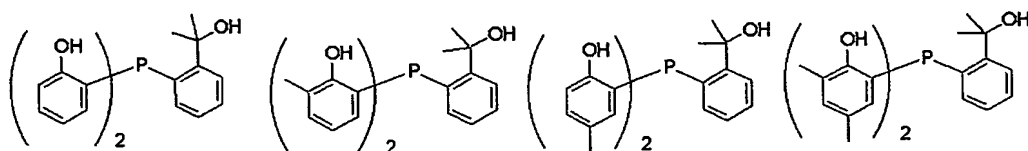
【0033】



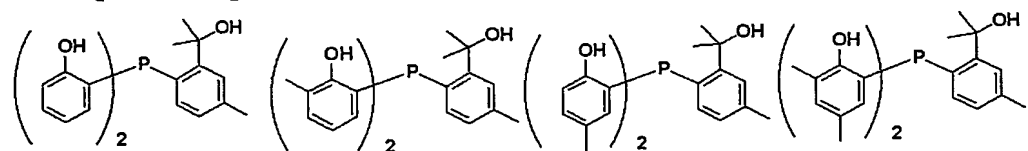
【0034】



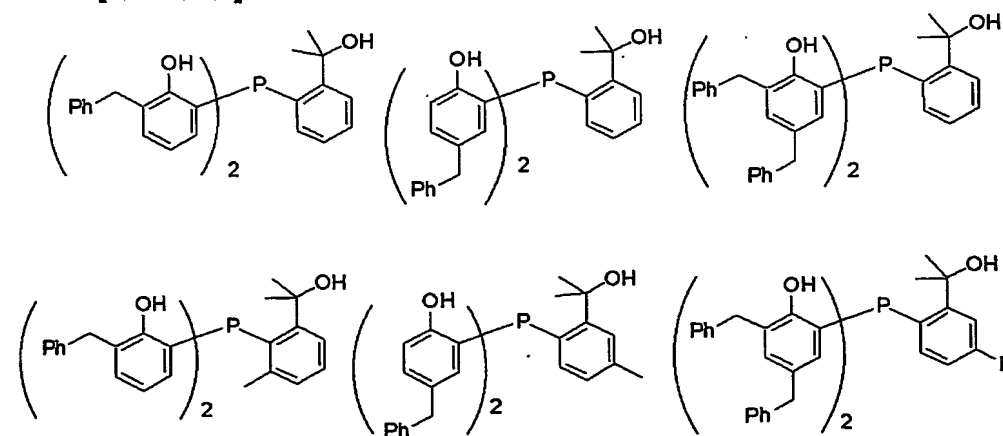
【0035】



【0036】

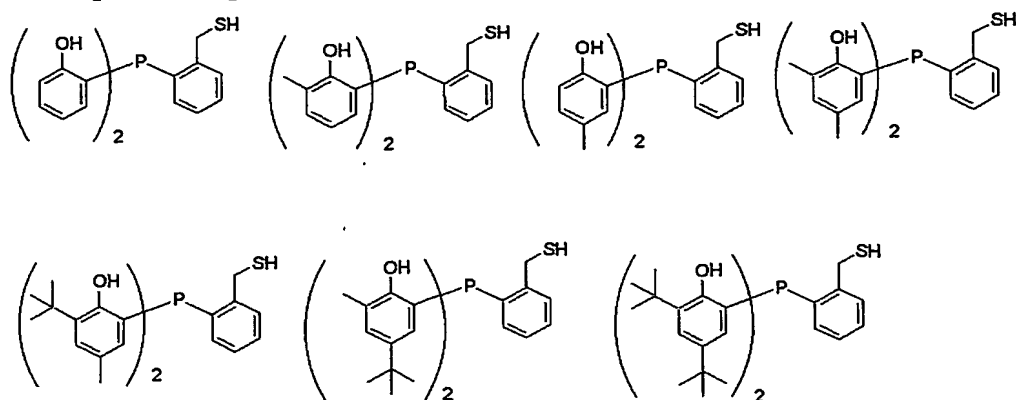


【0037】

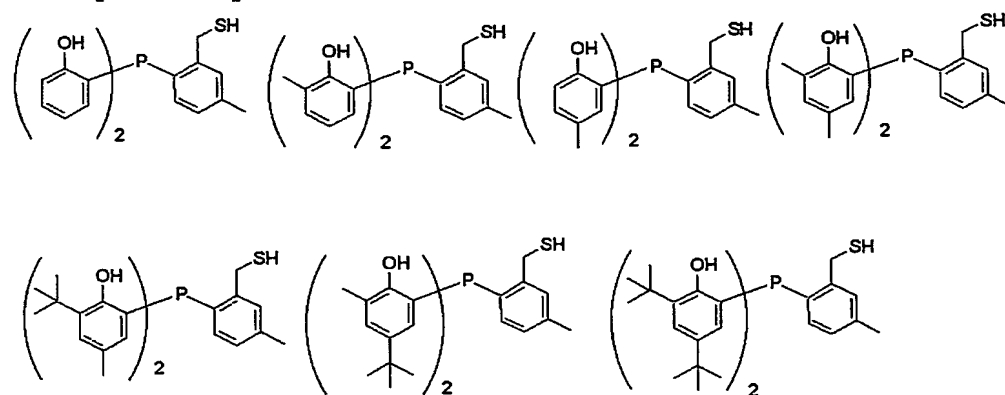




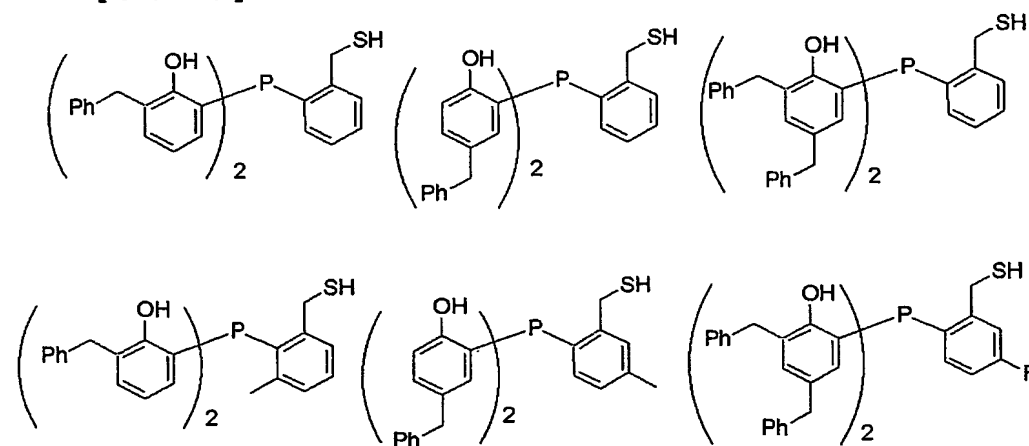
【0038】



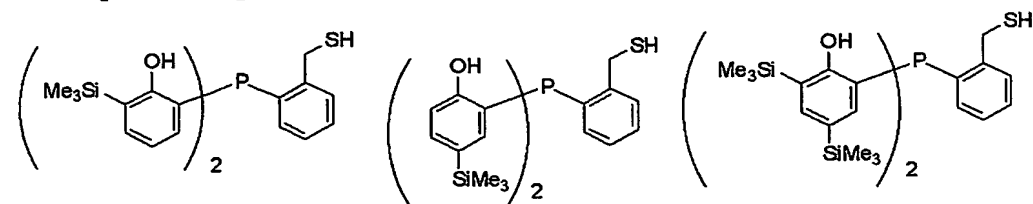
【0039】



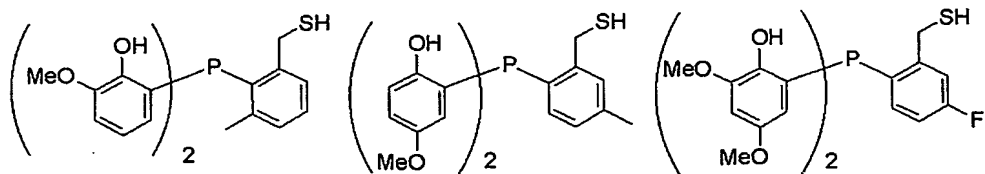
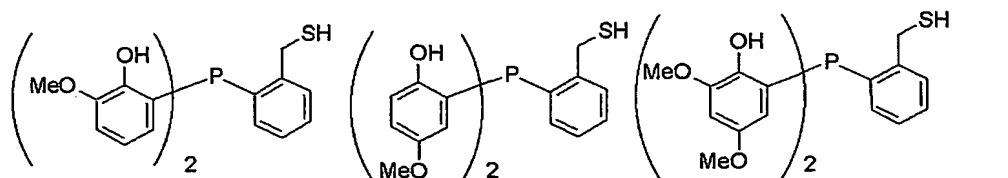
【0040】



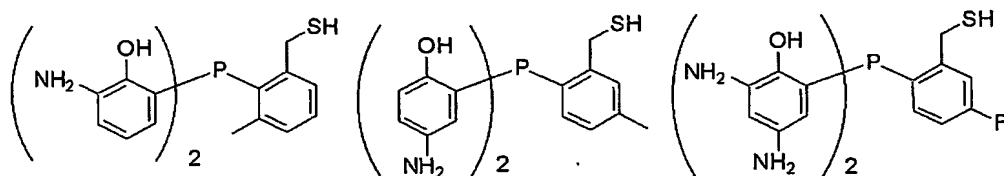
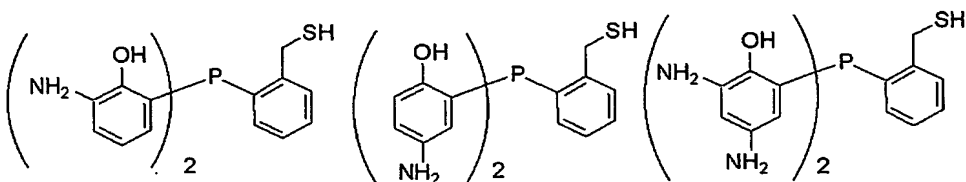
【0041】



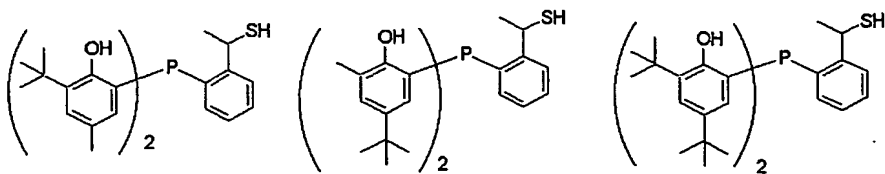
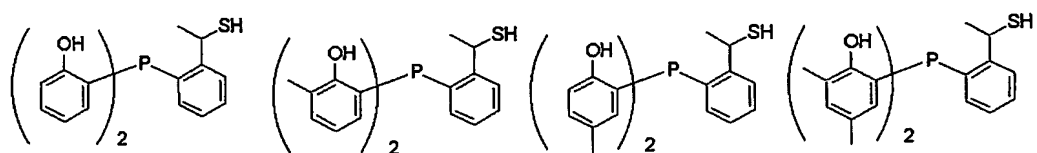
【0042】



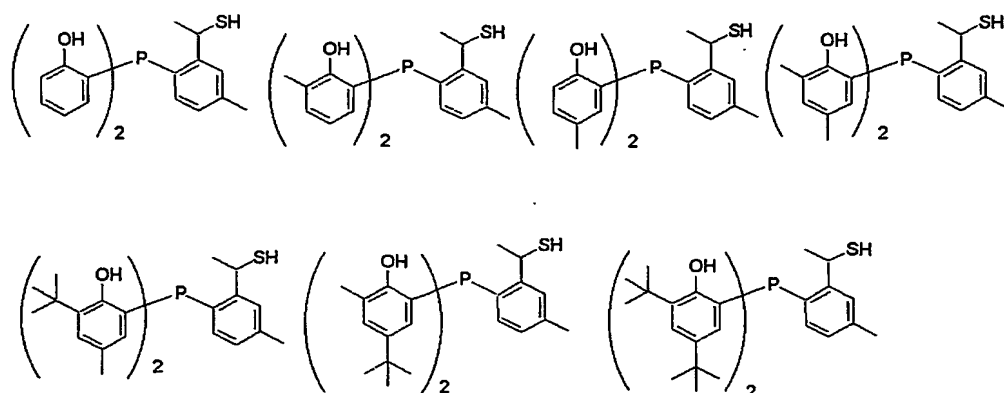
【0043】



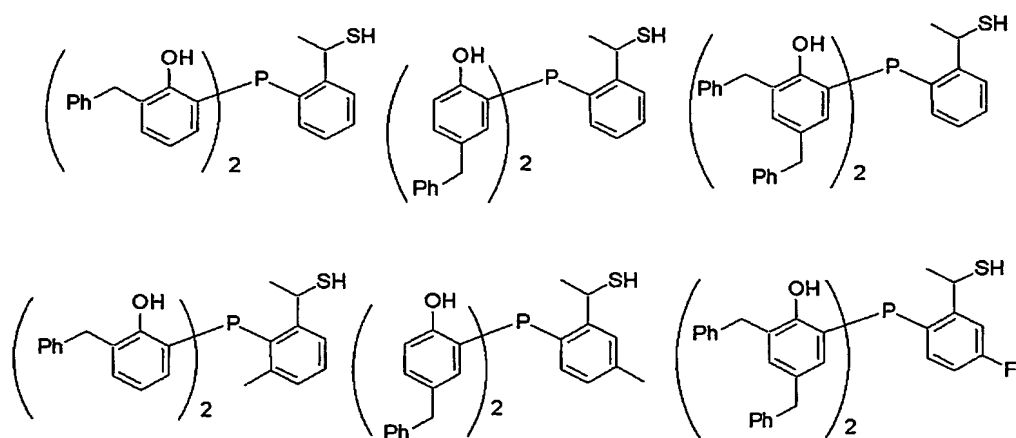
【0044】



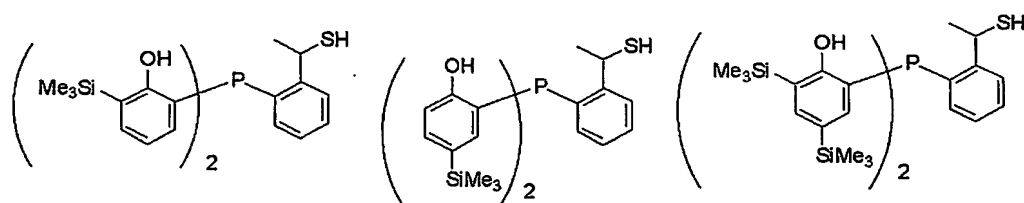
【0045】



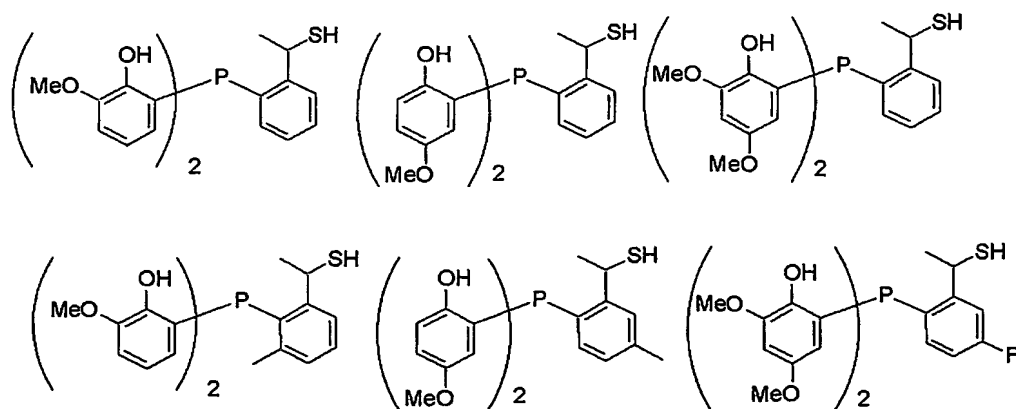
【0046】



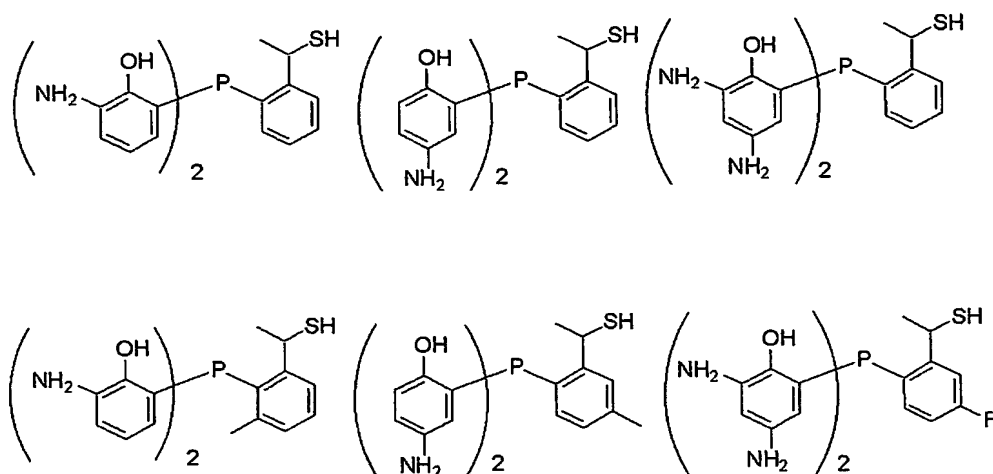
【0047】



【0048】



【0049】



## 【0050】

式(2)で示される遷移金属化合物としては、例えばテトラベンジルチタン、テトラネオペンチルチタン、四塩化チタン、テトライソプロポキシチタン、ジイソプロポキシチタニウム ジクロライド、テトラキス(ジメチルアミノ)チタン、テトラキス(ジエチルアミノ)チタン、ビス(ジメチルアミノ)チタニウム ジクロライド、ビス(ジエチルアミノ)チタニウム ジクロライド、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)チタニウム、ビス(トリフルオロアセトキシ)チタニウム ジクロライド、三塩化チタン-3テトラヒドロフラン錯体、四塩化チタン-2テトラヒドロフラン錯体、

## 【0051】

テトラベンジルジルコニウム、テトラネオペンチルジルコニウム、四塩化ジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、ジイソプロポキシジルコニウム ジクロライド、テトラキス(ジメチルアミノ)ジルコニウム、テトラキス(ジエチルアミノ)ジルコニウム、ビス(ジメチルアミノ)ジルコニウム ジクロライド、ビス(ジエチルアミノ)ジルコニウム ジクロライド、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ジルコニウム、ビス(トリフルオロアセトキシ)ジルコニウム ジクロライド、三塩化ジルコニウム-3テトラヒドロフラン錯体、四塩化ジルコニウム-2テトラヒドロフラン錯体、

## 【0052】

テトラベンジルハフニウム、テトラネオペンチルハフニウム、四塩化ハフニウム、テトライソプロポキシハフニウム、ジイソプロポキシハフニウム ジクロライド、テトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウム、テトラキス(ジエチルアミノ)ハフニウム、ビス(ジメチルアミノ)ハフニウム ジクロライド、ビス(ジエチルアミノ)ハフニウム ジクロライド、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)ハフニウム、ビス(トリフルオロアセトキシ)ハフニウム ジクロライド、三塩化ハフニウム-3テトラヒドロフラン錯体、四塩化ハフニウム-2テトラヒドロフラン錯体

などが挙げられる。好ましくは、四塩化チタン、四塩化チタン-2テトラヒドロフラン錯体、四塩化ジルコニウム-2テトラヒドロフラン錯体などが挙げられる。

## 【0053】

かかる式(1)で示される置換フェノールと式(2)で示される遷移金属化合物とを反応させることにより遷移金属錯体を製造することができる。

式(1)で示される置換フェノールと式(2)で示される遷移金属化合物の反応モル比は特に限定されないが、1:0.1から1:10の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:0.5から1:5の範囲である。

## 【0054】

反応に際しては、必要により塩基が用いられる。かかる塩基としては、例えば水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの金属水素化物、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、

n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物などが挙げられ、その使用量は式(1)で示される置換フェノールに対して通常0.5～5モル倍の範囲である。

#### 【0055】

上記反応は例えば、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(1)で示される置換フェノールに対して通常1～200重量倍、好ましくは3～50重量倍の範囲である。

#### 【0056】

上記反応は通常、溶媒に式(1)で示される置換フェノールを加え、必要に応じて塩基を加えたのち式(2)で示される遷移金属化合物を加えることによって行うことができる。反応温度は通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-80～100℃の範囲である。

#### 【0057】

反応後、得られた反応混合物から通常の方法、例えば生成した沈殿を濾別後、濾液を濃縮して固形物を析出させるなどの手法により、遷移金属錯体を取得することができる。

#### 【0058】

かくして製造される遷移金属錯体は、化合物(A)、あるいはさらに化合物(B)を、重合の際に任意の順序で仕込み使用することができるが、またそれらの任意の化合物の組合せを予め接触させて得られた反応物を用いることもできる。

#### 【0059】

##### 〔化合物(A)〕

本発明において用いられる化合物(A)としては、公知の有機アルミニウム化合物が使用できる。好ましくは、前記化合物(A1)～(A3)のいずれか、あるいはそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

(A1): 式  $E1aAl(Z)3-a$  で示される有機アルミニウム化合物、

(A2): 式  $\{-Al(E2)-O-\}_b$  で示される構造を有する環状のアルミノキサン、

(A3): 式  $E3\{-Al(E3)-O-\}_cAl(E3)_2$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(式中、E1～E3は同一または相異なり、炭素原子数1～8の炭化水素基であり、Zは同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表し、aは1、2または3で、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)

#### 【0060】

式  $E1aAlZ3-a$  で示される有機アルミニウム化合物(A1)の具体例としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジク

ロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が挙げられる。

#### 【0061】

式  $\{-A1(E2)-O-\}_b$  で示される構造を有する環状のアルミノキサン (A2) または、式  $E3\{-A1(E3)-O-\}_c A1E3_2$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン (A3) における、E2、E3 の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。b は 2 以上の整数であり、c は 1 以上の整数である。好ましくは、E2 または E3 はメチル基、イソブチル基であり、b は 2～40、c は 1～40 である。これらの具体例としてはメチルアルミノキサン (MAO)、モディファイドメチルアルミノキサン (MMAO)、ブチルアルミノキサン (BAO) などが挙げられる。

#### 【0062】

上記のアルミノキサンは市販のものを用いてもよいし、各種の方法で造られるものを用いてもよい。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて造ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム (例えば、トリメチルアルミニウムなど) を適当な有機溶剤 (ベンゼン、脂肪族炭化水素など) に溶かした溶液を水と接触させて造る。また、トリアルキルアルミニウム (例えば、トリメチルアルミニウムなど) を結晶水を含んでいる金属塩 (例えば、硫酸銅水和物など) に接触させて造る方法が例示できる。

#### 【0063】

##### 〔化合物 B〕

本発明において化合物 (B) としては、(B1) : 式 BQ1 Q2 Q3 で表されるホウ素化合物、(B2) : 式  $Z^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$  で表されるホウ素化合物、(B3) : 式  $(L-H)^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$  で表されるホウ素化合物のいずれか、あるいはそれらの 2 種以上の混合物を用いる。

#### 【0064】

式 BQ1 Q2 Q3 で表されるホウ素化合物 (B1) において、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、Q1～Q3 はハロゲン原子、炭素数 1～20 個の炭化水素基、炭素数 1～20 個のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1～20 個の炭化水素で置換されたシリル基、炭素数 1～20 個のアルコキシル基または炭素数 1～20 個の炭化水素で置換されたアミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。好ましい Q1～Q3 はハロゲン原子、炭素数 1～20 個の炭化水素基、炭素数 1～20 個のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

#### 【0065】

(B1) の具体例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等が挙げられるが、特に好ましくは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランが挙げられる。

#### 【0066】

式  $Z^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$  で表されるホウ素化合物 (B2) において、 $Z^+$  は無機または有機のカチオンであり、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、Q1～Q4 は上記の (B1) における Q1～Q3 と同様のものが挙げられる。

#### 【0067】

式  $Z^+ (BQ1 Q2 Q3 Q4)^-$  で表される化合物の具体例としては、無機のカチオンである  $Z^+$  には、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽

イオンなどが、有機のカチオンである  $Z^+$  には、トリフェニルメチルカチオンなどが挙げられる。(B Q1 Q2 Q3 Q4) - には、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 2, 4-トリフルオロフェニル)ボレート、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。

#### 【0068】

これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどを挙げることができるが、好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

#### 【0069】

また、式  $(L-H) + (B Q1 Q2 Q3 Q4) -$  で表されるホウ素化合物(B 3)においては、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H) +$  はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、Q1 ~ Q4 は上記の(B 1)におけるQ1 ~ Q3 と同様のものが挙げられる。

#### 【0070】

式  $(L-H) + (B Q1 Q2 Q3 Q4) -$  で表される化合物の具体例としては、ブレンステッド酸である  $(L-H) +$  には、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、(B Q1 Q2 Q3 Q4) - には、前記と同様のものが挙げられる。

#### 【0071】

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができるが、好ましくは、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

#### 【0072】

各触媒成分の使用量は、化合物(A)/遷移金属錯体のモル比が0.1~10000で、好ましくは5~2000、化合物(B)/遷移金属錯体のモル比が0.01~100で、好ましくは0.5~10の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

各触媒成分を溶液状態で使う場合の濃度については、遷移金属錯体が、0.0001~5ミリモル/リットルで、好ましくは、0.001~1ミリモル/リットル、化合物(A)が、A1原子換算で、0.01~500ミリモル/リットルで、好ましくは、0.1~100ミリモル/リットル、化合物(B)は、0.0001~5ミリモル/リットルで、好ましくは、0.001~1ミリモル/リットルの範囲にあるように、各成分を用いること

が望ましい。

#### 【0073】

本発明において、重合に使用するモノマーは、炭素原子数2～20個からなるオレフィン、ジオレフィン等のいずれをも用いることができ、同時に2種類以上のモノマーを用いることもできる。かかるモノマーを以下に例示するが、本発明は下記化合物に限定されるものではない。かかるオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、5-メチル-2-ペンテン-1、ビニルシクロヘキセン等が例示される。ジオレフィン化合物としては、炭化水素化合物の共役ジエン、非共役ジエンが挙げられ、かかる化合物の具体例としては、非共役ジエン化合物の具体例として、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1, 5-シクロオクタジエン、5, 8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン等が例示され、共役ジエン化合物の具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエン、1, 3-シクロオクタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン等を例示することができる。

共重合体を構成するモノマーの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンとブテン-1、エチレンとヘキセン-1、プロピレンとブテン-1等、およびそれらにさらに5-エチリデン-2-ノルボルネンを使用する組み合わせ等が例示されるが、本発明は、上記化合物に限定されるものではない。

#### 【0074】

本発明では、モノマーとして芳香族ビニル化合物も用いることができる。芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o, p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

#### 【0075】

重合方法も、特に限定されるべきものではないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、又はメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合、又はスラリー重合、ガス状のモノマー中での気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。

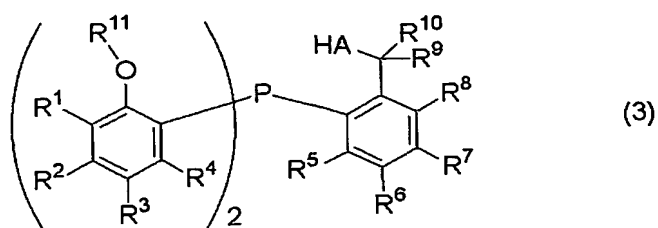
#### 【0076】

重合温度は、-50℃～200℃の範囲をとり得るが、特に、-20℃～100℃程度の範囲が好ましく、重合圧力は、常圧～6 MPa (60 kg/cm<sup>2</sup> G) が好ましい。重合時間は、一般的に、目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜選定されるが、1分間～20時間の範囲をとることができる。また、本発明は共重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

#### 【0077】

式(1)で示される置換フェノールは、式(3)





(式中、A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  は、前記と同じ意味を表し、 $R^{11}$  は、置換されていてもよい炭素原子数 1～10 のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアラルキル基または置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基を示す。)

で示されるホスフィン化合物と酸とを反応させることにより製造することができる。

式 (3) で示されるホスフィン化合物と酸の反応モル比は特に限定されないが、1:0.001 から 1:10 の範囲が好ましく、さらに好ましくは 1:0.01 から 1:5 の範囲である。

#### 【0078】

上記反応における酸とは、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、硫酸、硝酸などのブレンステッド酸などが挙げられ、好ましくは塩化水素が挙げられる。

#### 【0079】

上記反応で用いられる酸は、例えば、塩化水素の場合、塩化水素ガスを用いてもよいし、酸クロライドとアルコールから系中で塩化水素を発生させてもよい。

#### 【0080】

上記反応は通常、有機溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチルなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのプロトン性溶媒などが挙げられる。好ましくは非プロトン性溶媒が挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式 (3) で示されるホスフィン化合物に対して通常 1～200 重量倍、好ましくは 3～50 重量倍の範囲である。

#### 【0081】

上記反応の温度は通常、 $-100^{\circ}\text{C}$  以上溶媒の沸点以下、好ましくは  $-80\sim 100^{\circ}\text{C}$  程度の範囲である。

#### 【0082】

反応後、得られた反応混合物から通常の方法、例えば溶媒を留去するなどの手法により、式 (1) で示される置換フェノールを取得することができる。

#### 【0083】

式 (3) で示される化合物において、 $R^{11}$  における置換されていてもよい炭素原子数 1～10 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基が例示され、さらにこれらの置換基がハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基もしくは炭化水素で置換されたシリル基で置換された置換基が例示され、その具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオ

ロデシル基、トリクロロメチル基、フェノキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、トリメチルシリルメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、トリメチルシリルエトキシメチル基、1-エトキシエチル基などが例示される。これらのうち、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、トリメチルシリルエトキシメチル基、1-エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基が好ましいものとして例示され、さらに好ましくはメトキシメチル基が挙げられる。

#### 【0084】

R<sup>11</sup>における炭素原子数7~20のアラルキル基としては、ベンジル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、ジフェニルメチル基等が例示され、これらの基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシル基、アリーールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基もしくは炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、

(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、

(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、

(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、(フルオロフェニル)メチル基、(ジフルオロフェニル)メチル基、(ペンタフルオロフェニル)メチル基、(クロロフェニル)メチル基、(メトキシフェニル)メチル基、(フェノキシフェニル)メチル基、(ジメチルアミノフェニル)メチル基、(トリメチルシリルフェニル)メチル基などが例示される。

置換されていてもよい炭素原子数7~20のアラルキル基の特に好ましいものとしてはベンジル基等が挙げられる。

#### 【0085】

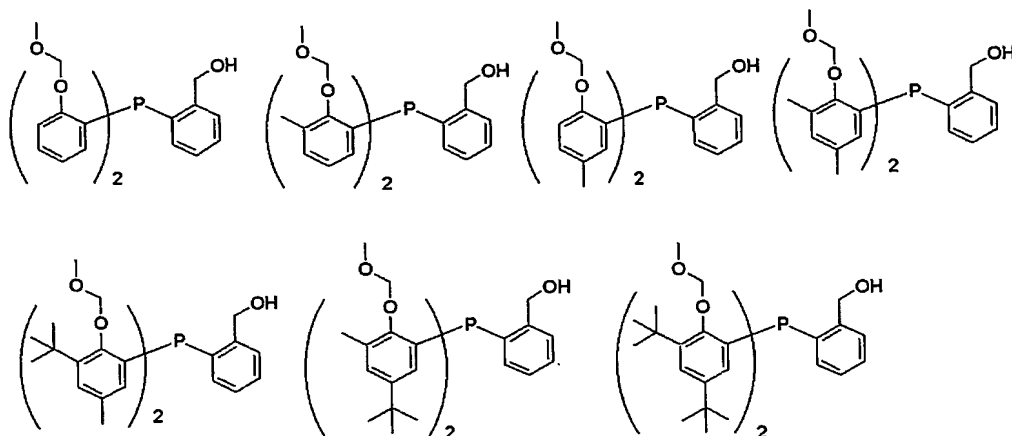
R<sup>11</sup>における炭素原子数6~20のアリーール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

これらの基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシル基、アリーールオキシ基、炭化水素で置換されたアミノ基もしくは炭化水素で置換されたシリル基で置換されたものが例示され、その具体例としては、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-テトラデシルフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、

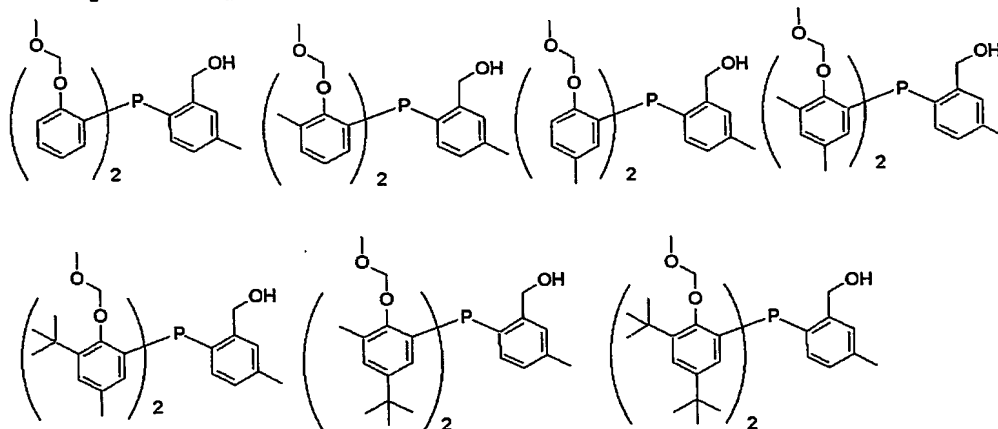
4-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、4-トリメチルシリルフェニル基などが例示される。置換されていてもよい炭素原子数6~20のアリール基の特に好ましいものとしては、フェニル基が挙げられる。

【0086】

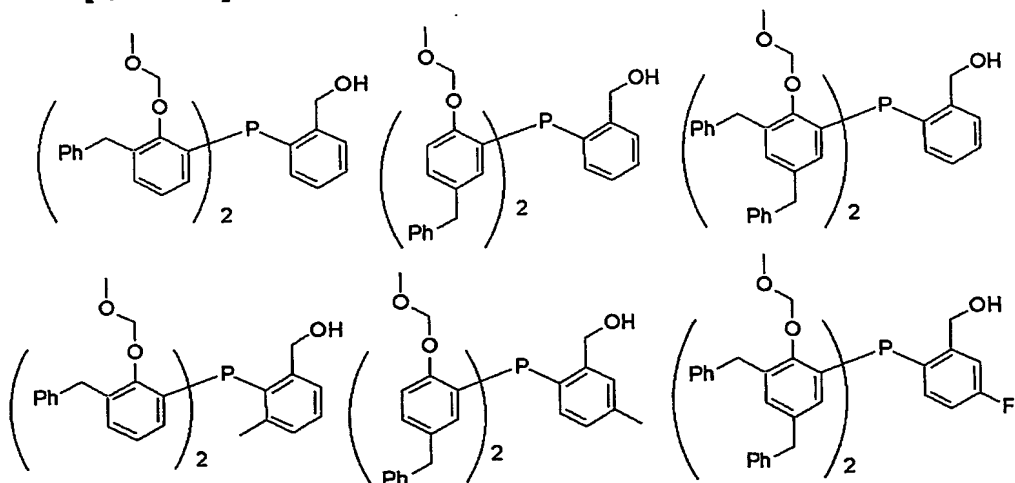
式(3)で示されるホスフィン化合物としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。



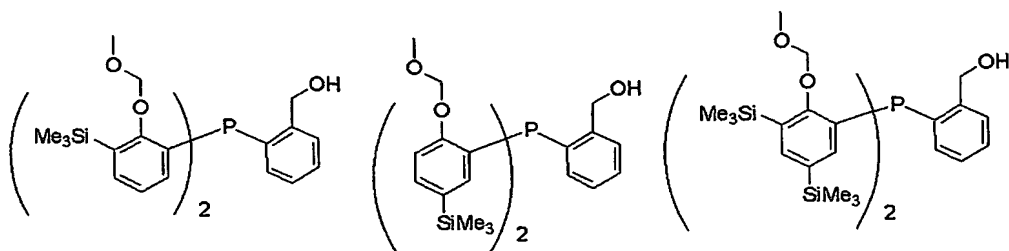
【0087】



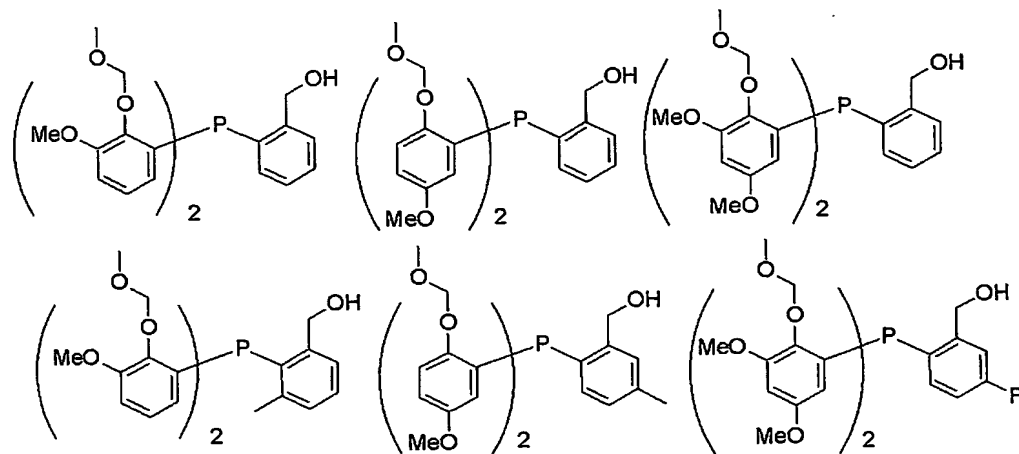
【0088】



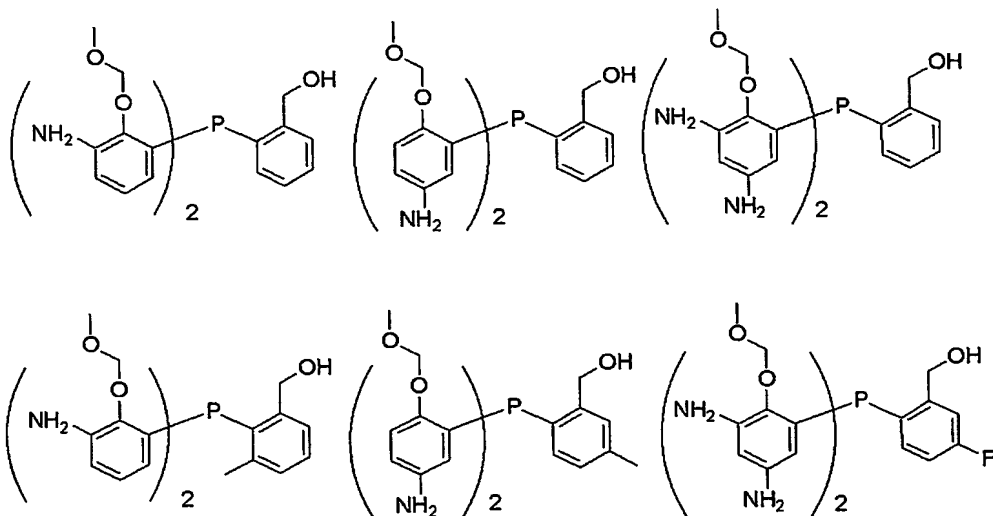
【0089】



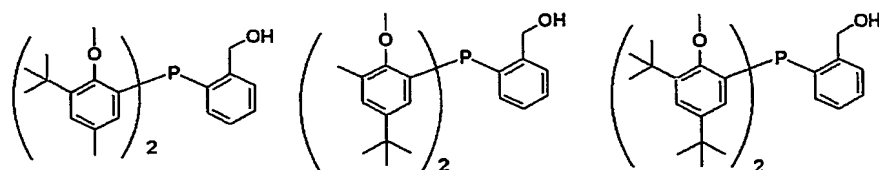
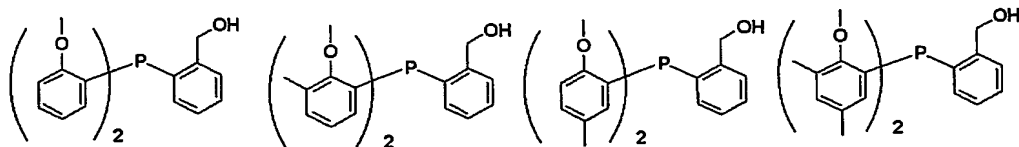
【0090】



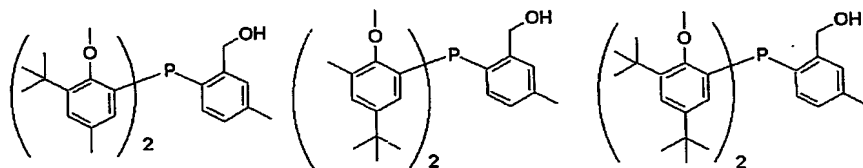
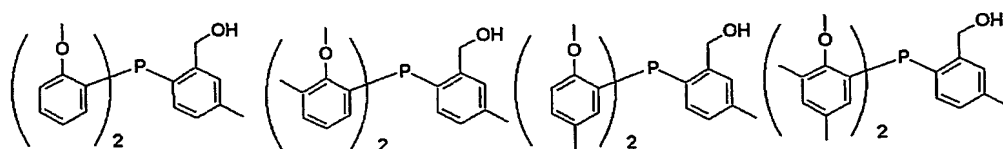
【0091】



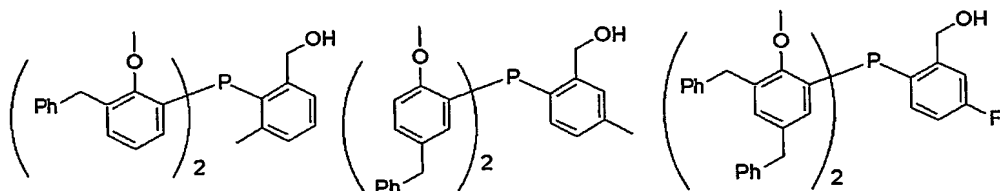
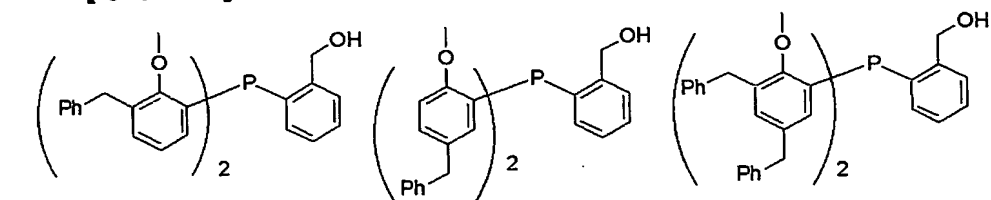
【0092】



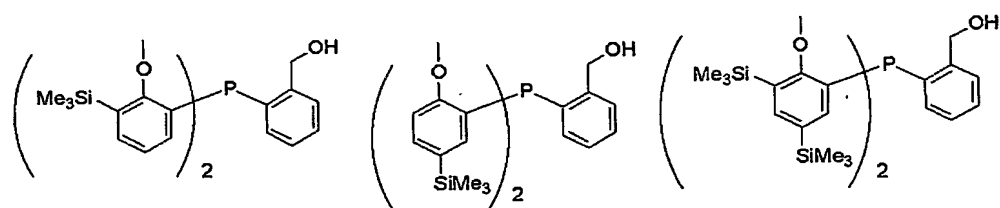
【0093】



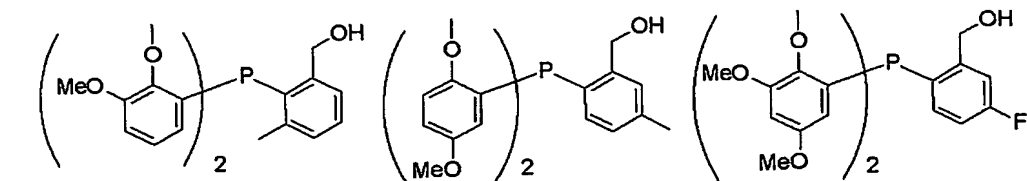
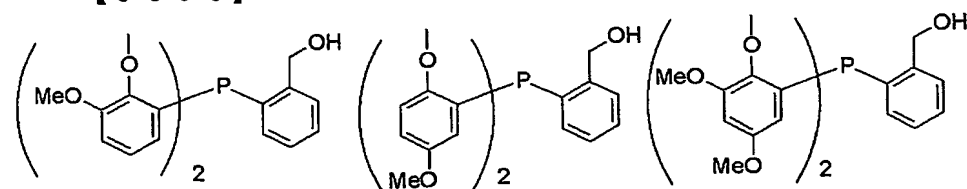
【0094】



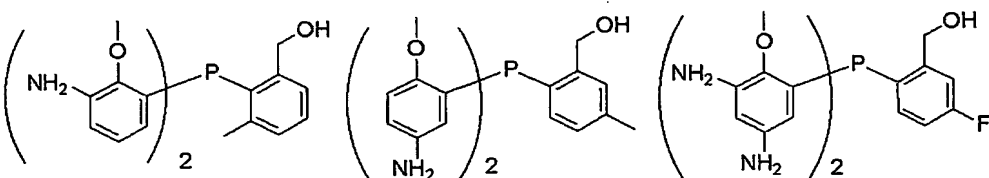
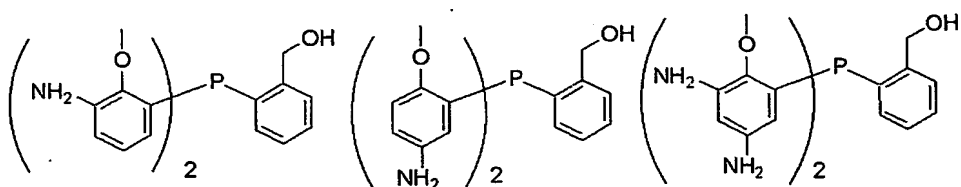
【0095】



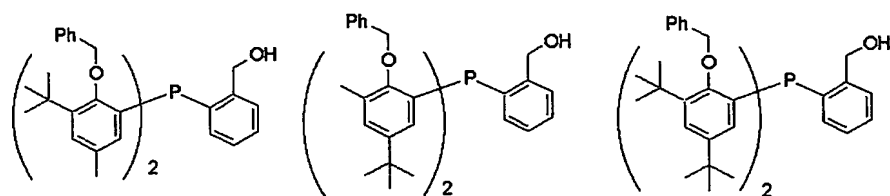
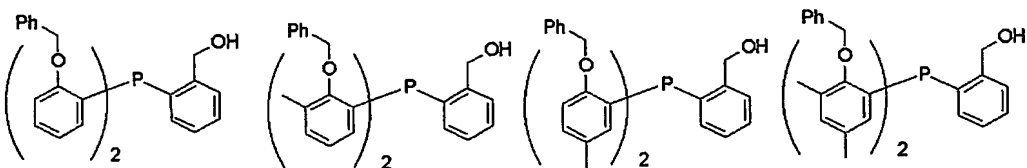
【0096】



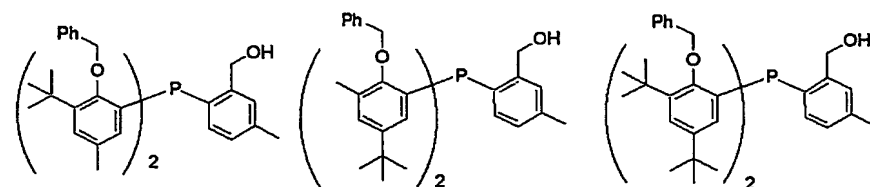
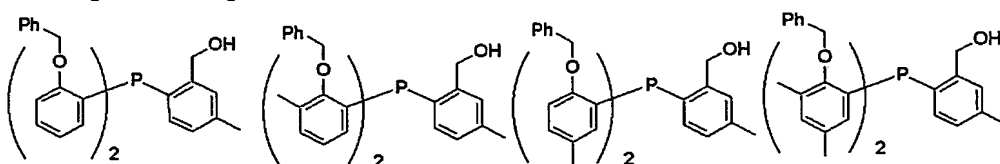
【0097】



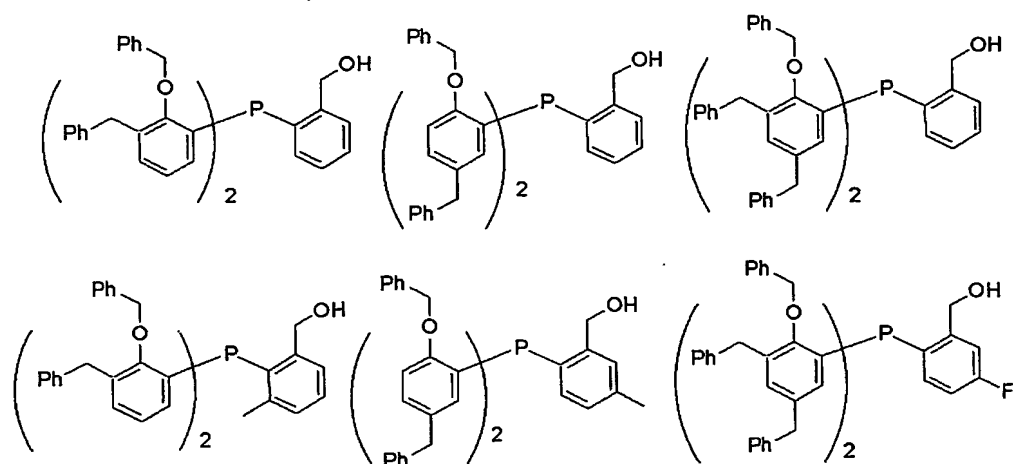
【0098】



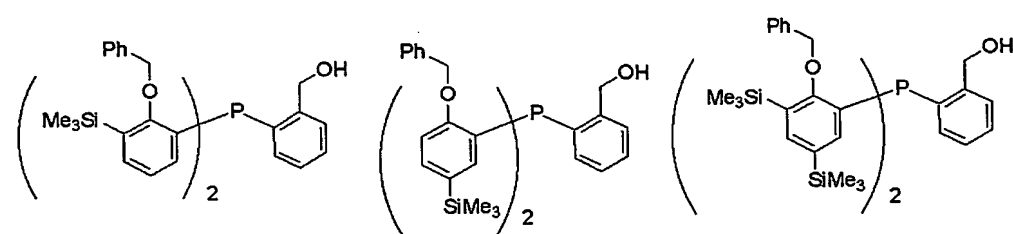
【0099】



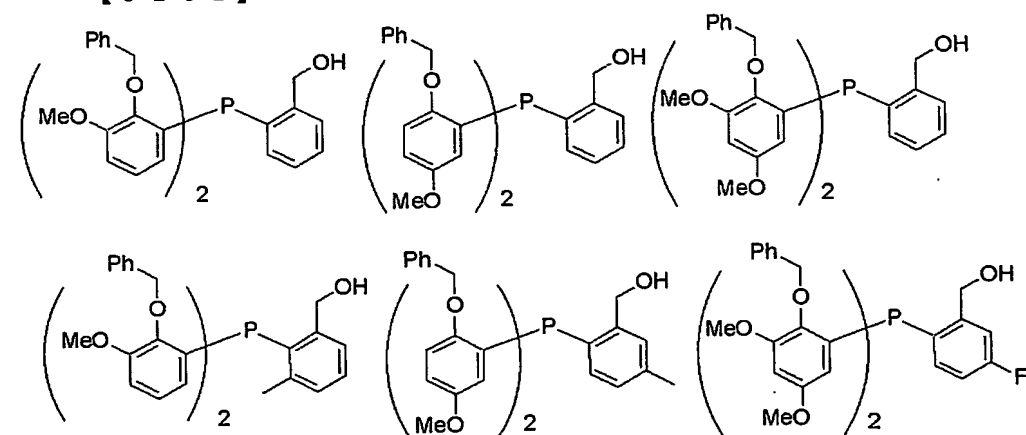
【0100】



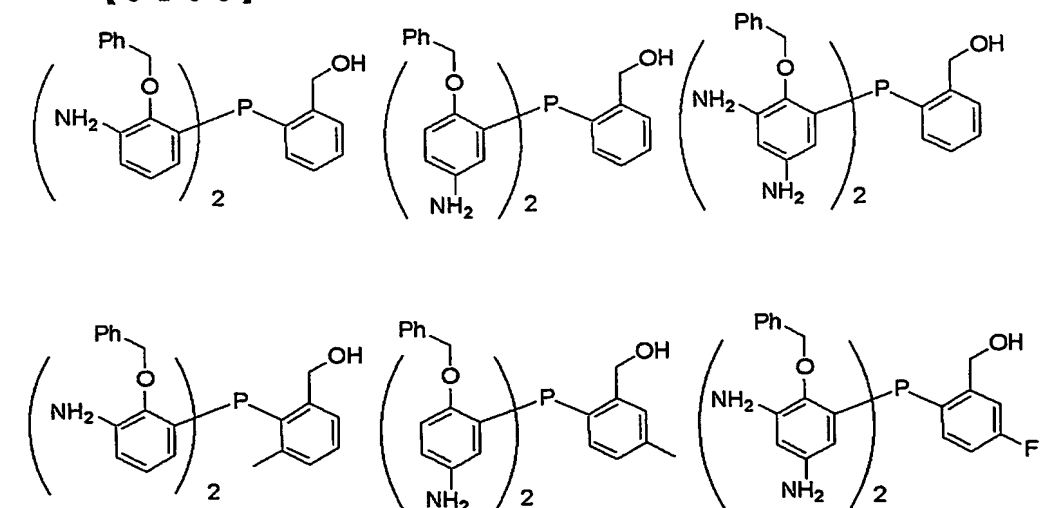
【0101】



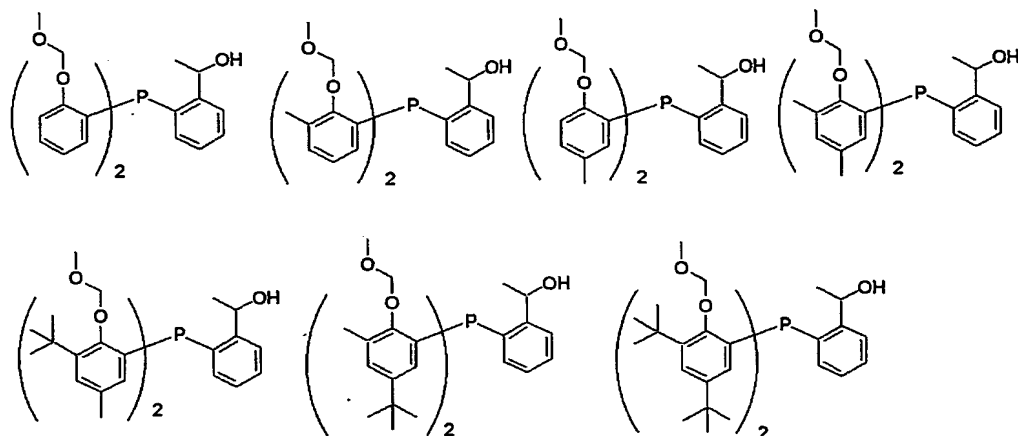
【0102】



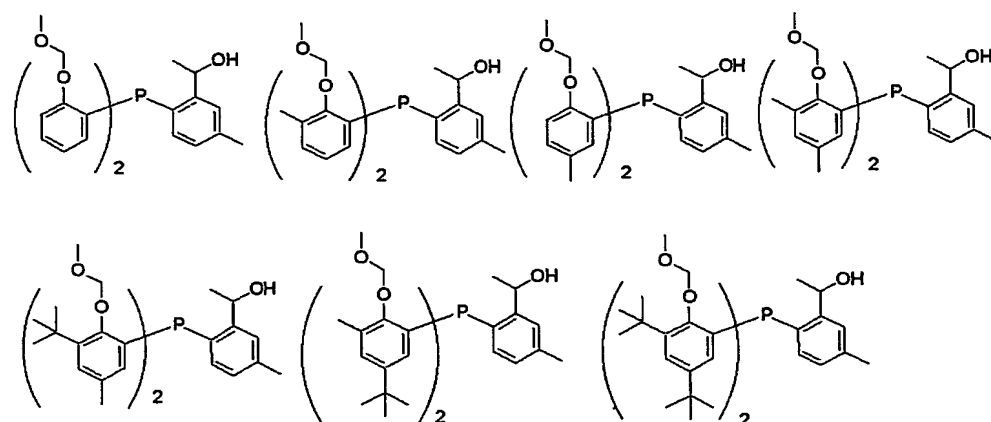
【0103】



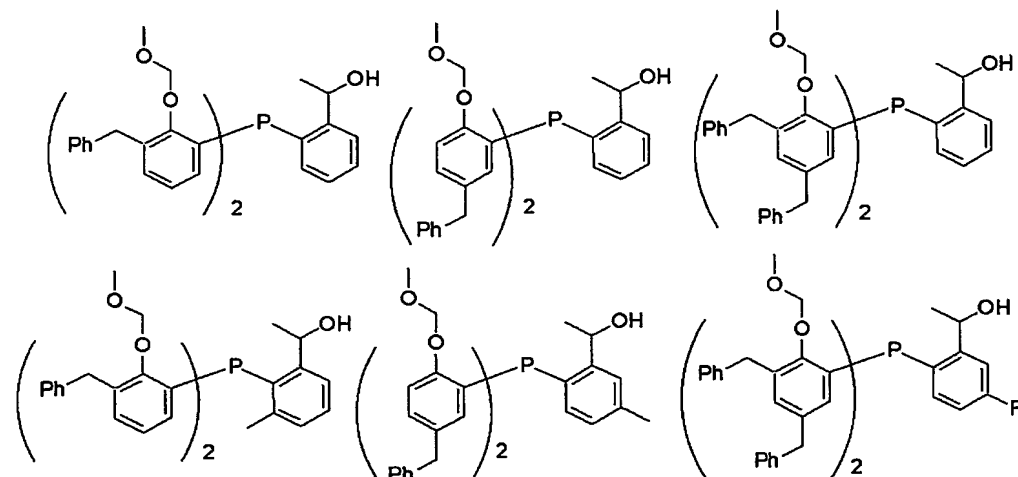
【0104】



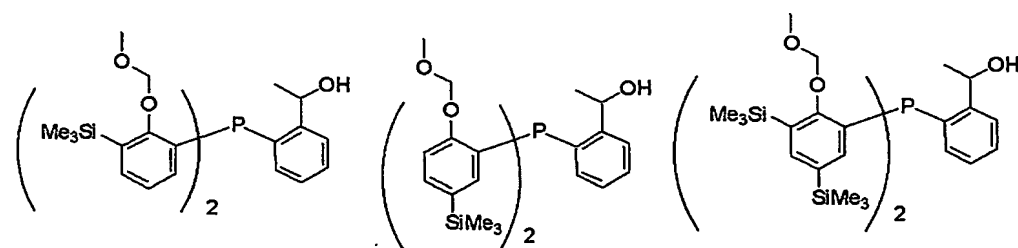
【0105】



【0106】

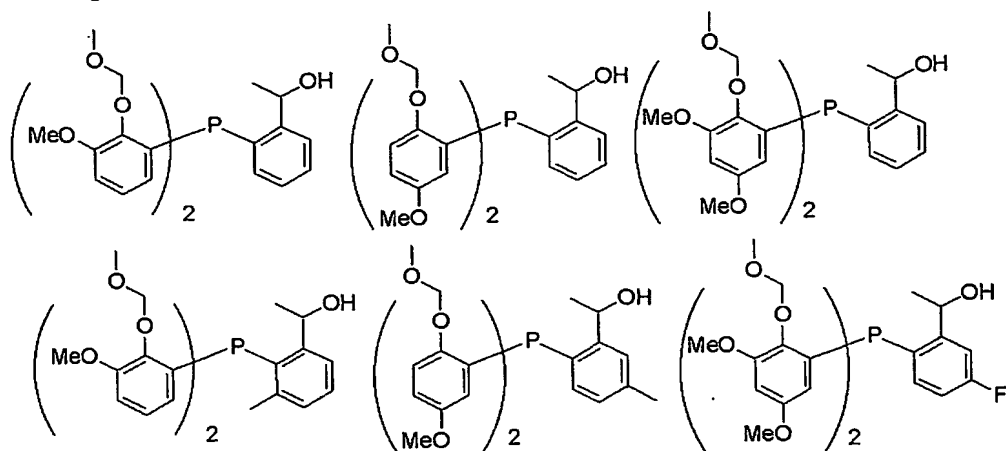


【0107】

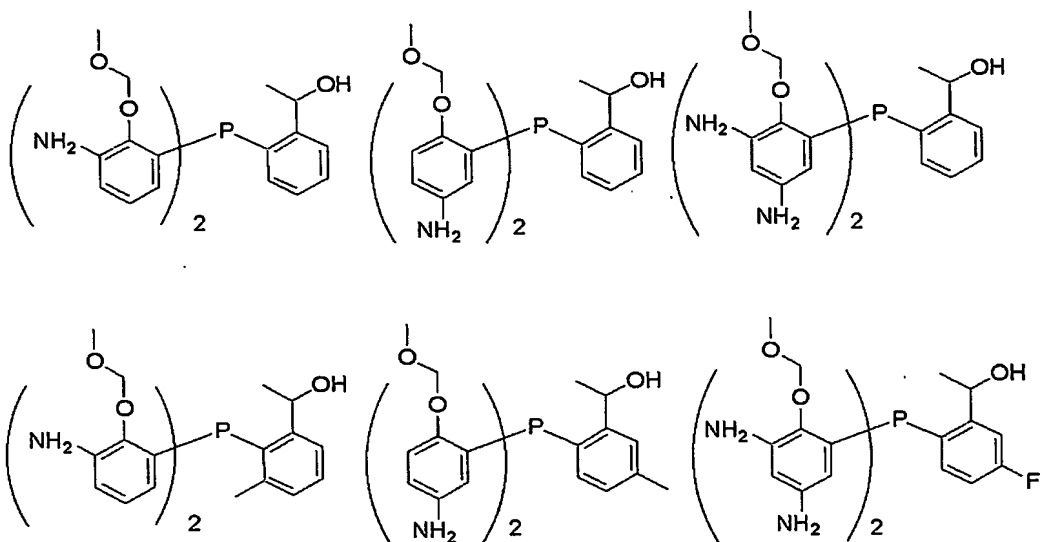




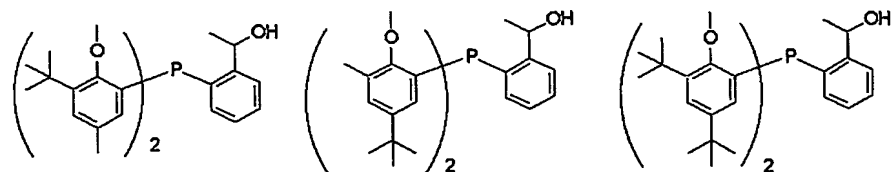
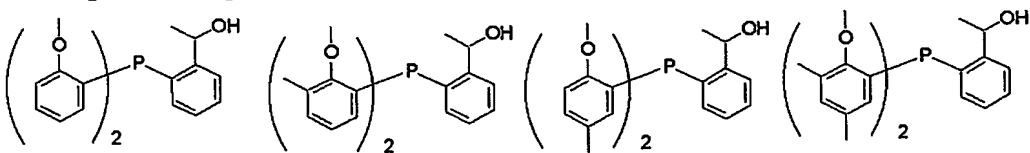
【0108】



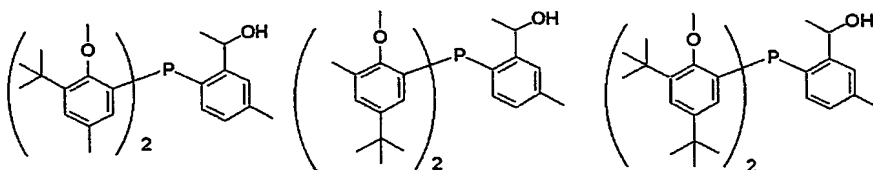
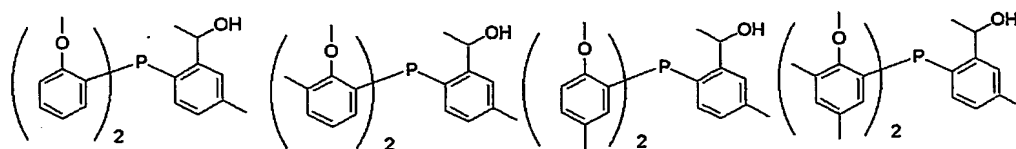
【0109】



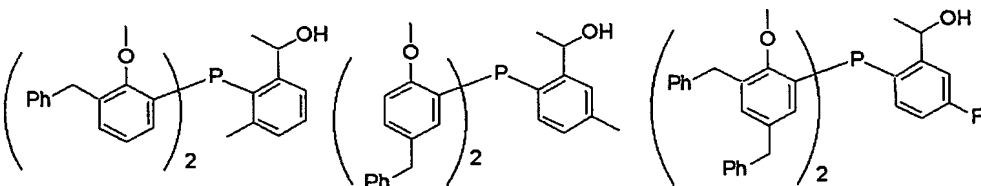
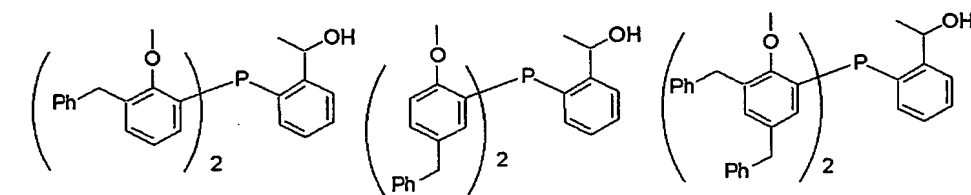
【0110】



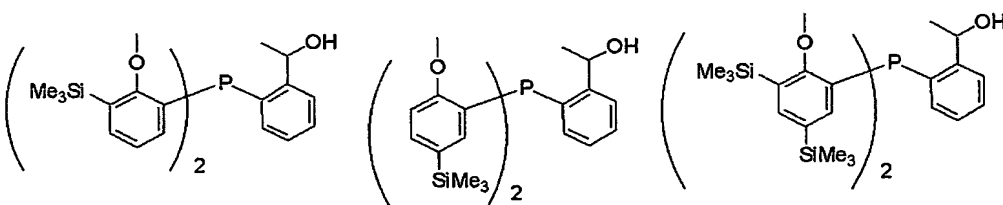
【0111】



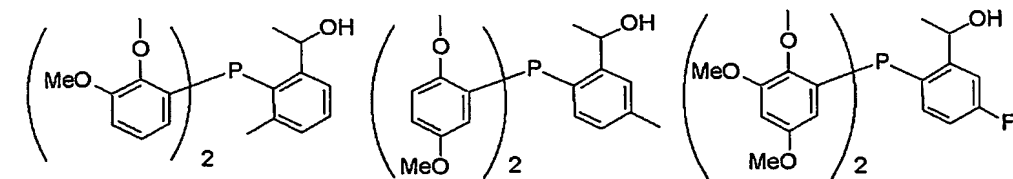
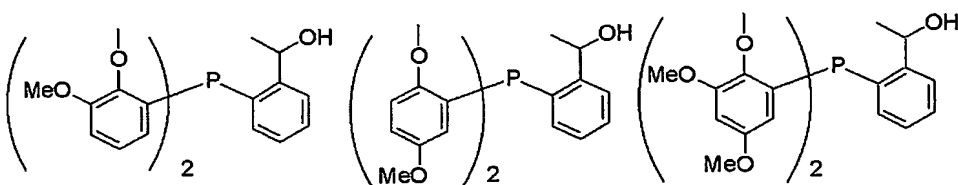
【0112】



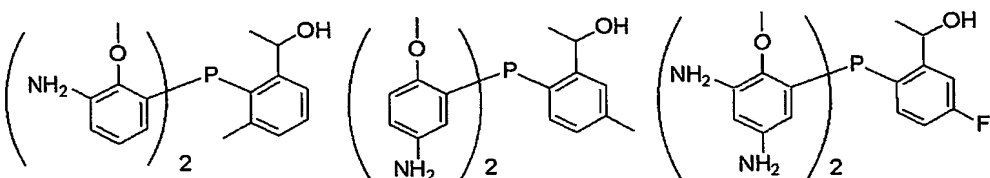
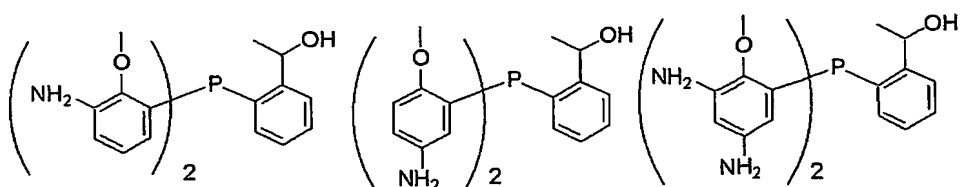
【0113】



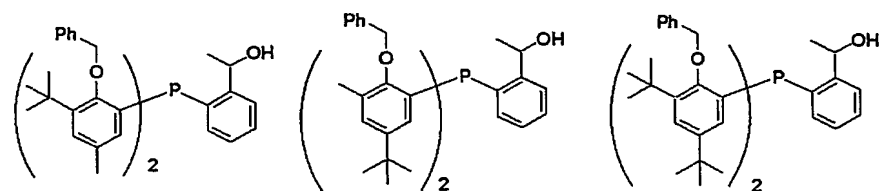
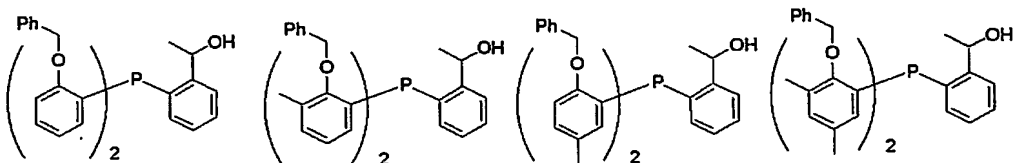
【0114】



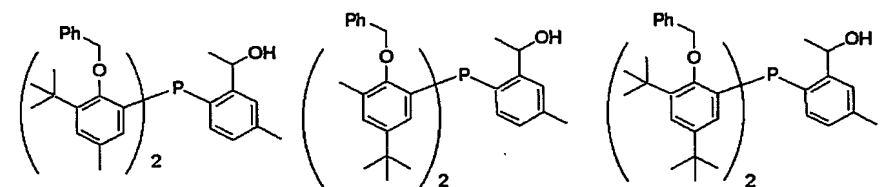
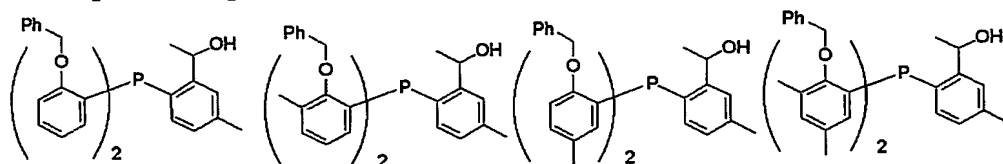
【0115】



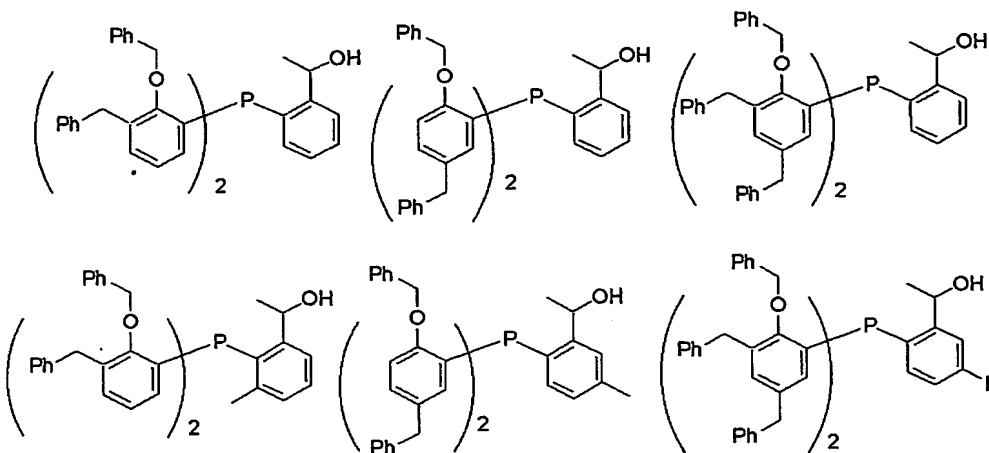
【0116】



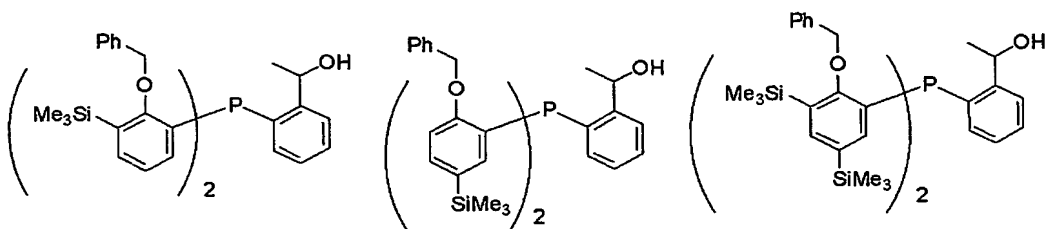
【0117】



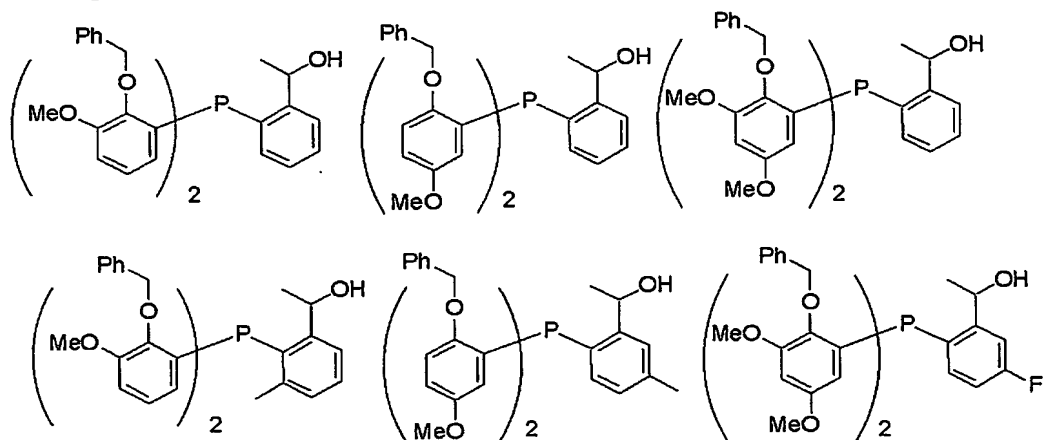
【0118】



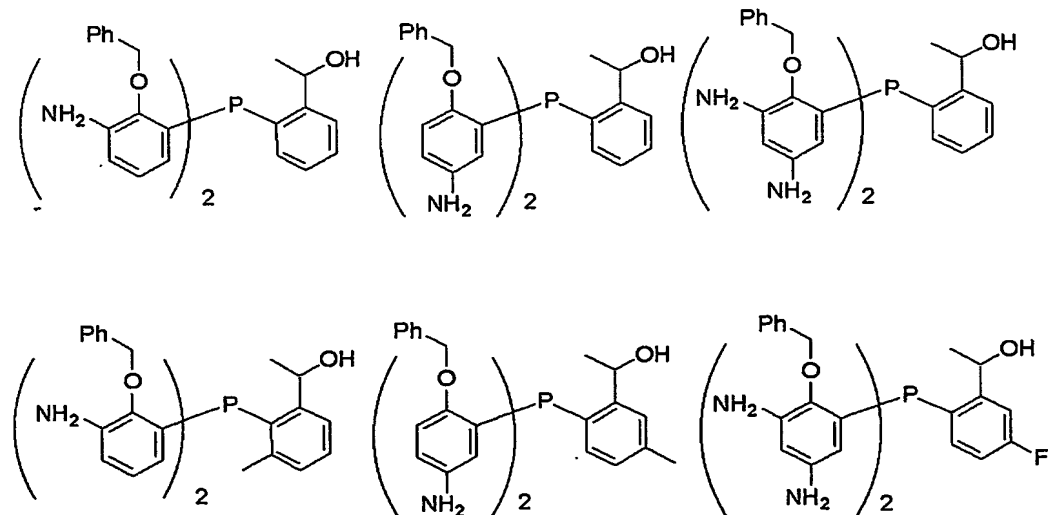
【 0 1 1 9 】



【 0 1 2 0 】

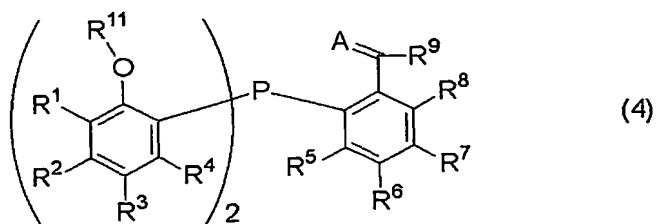


【 0 1 2 1 】



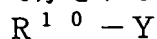
【 0 1 2 2 】

式(3)で示されるホスフィン化合物は、式(4)



(式中、A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{11}$  は、前記と同じ意味を表す。)

で示されるトリアリールホスフィン化合物と金属水素化物または式(5)



(式中、 $R^{10}$  は前記と同じ意味を表し、Yはアルカリ土類金属ハライドまたはアルカリ金属を示す。)

で示される有機金属を反応させることにより製造することができる。

式(4)で示されるトリアリールホスフィン化合物、金属水素化物または式(5)で示される有機金属の反応モル比は特に限定されないが、1:0.1から1:10の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:0.5から1:5の範囲である。

#### 【0123】

上記反応における金属水素化物とは、例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素亜鉛、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、トリエチル水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、トリ(tert-ブトキシ)水素化アルミニウムリチウムなどが挙げられる。

#### 【0124】

また、式(5)で示される有機金属とは例えばメチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物；メチルプロモマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、フェニルプロモマグネシウム、トリルプロモマグネシウム、ベンジルプロモマグネシウムなどの有機マグネシウムハライドといった有機アルカリ土類金属ハライドなどが挙げられる。

#### 【0125】

上記反応は通常、有機溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのプロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(4)で示されるトリアリールホスフィン化合物に対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

#### 【0126】

上記反応の温度は通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-80~100℃程度の範囲である。

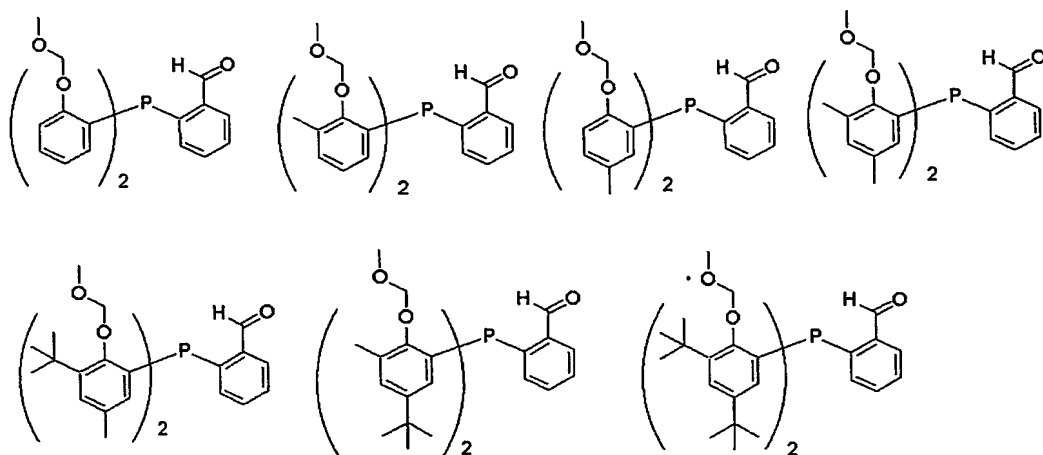
#### 【0127】

反応後、得られた反応混合物から通常の方法、例えば溶媒を留去するなどの手法により、

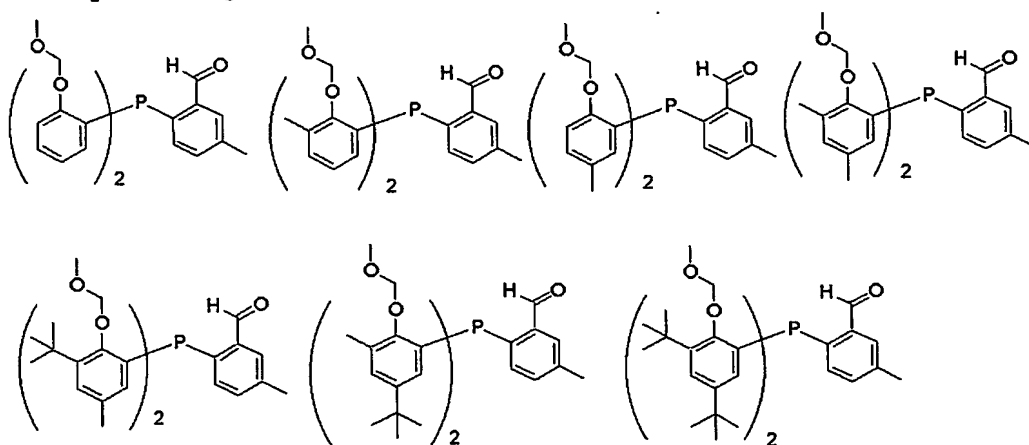
式(3)で示されるホスフィン化合物を取得することができる。また必要に応じてシリカゲルカラムクロマトグラフィーなどにより精製することもできる。

## 【0128】

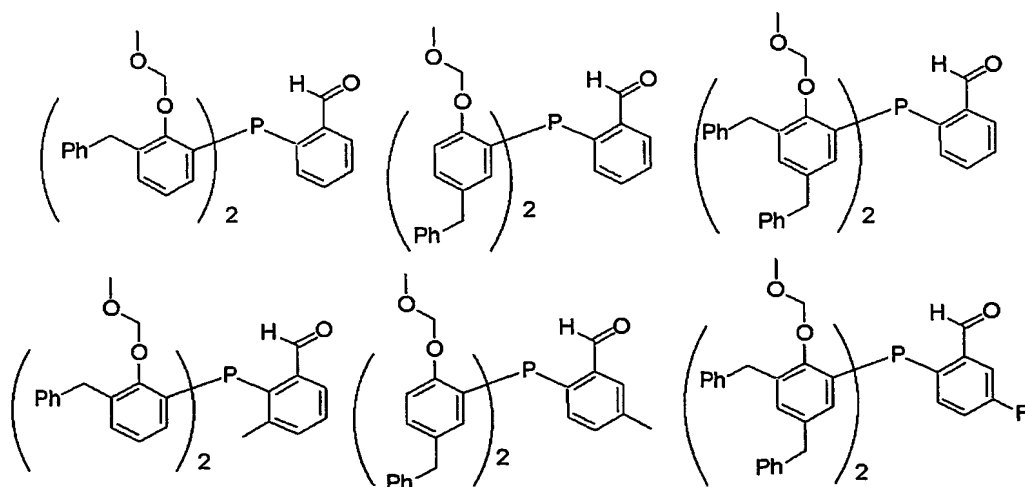
式(4)で示されるトリアリールホスフィン化合物としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。



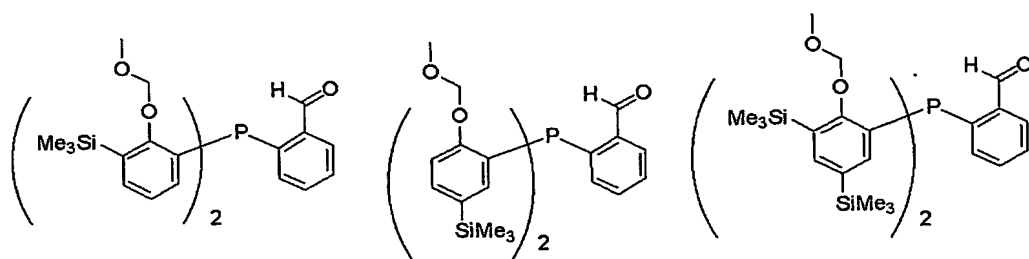
## 【0129】



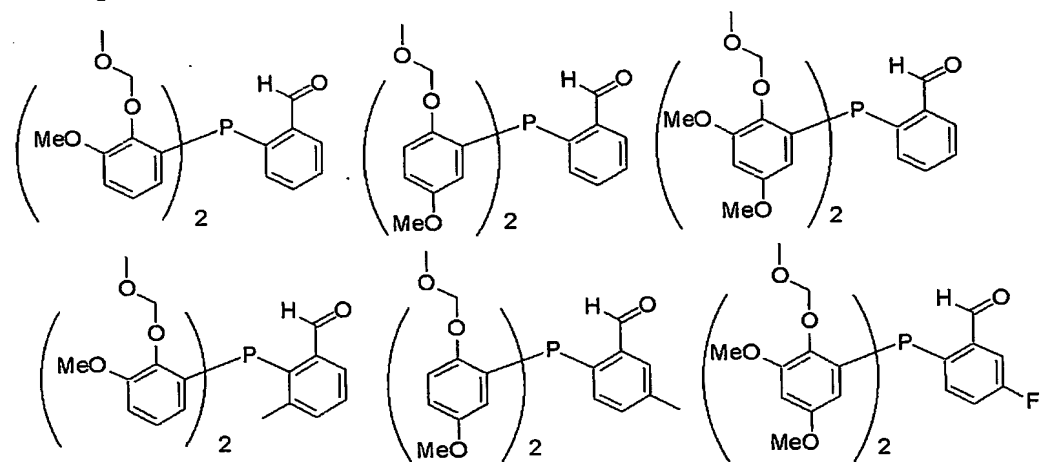
## 【0130】



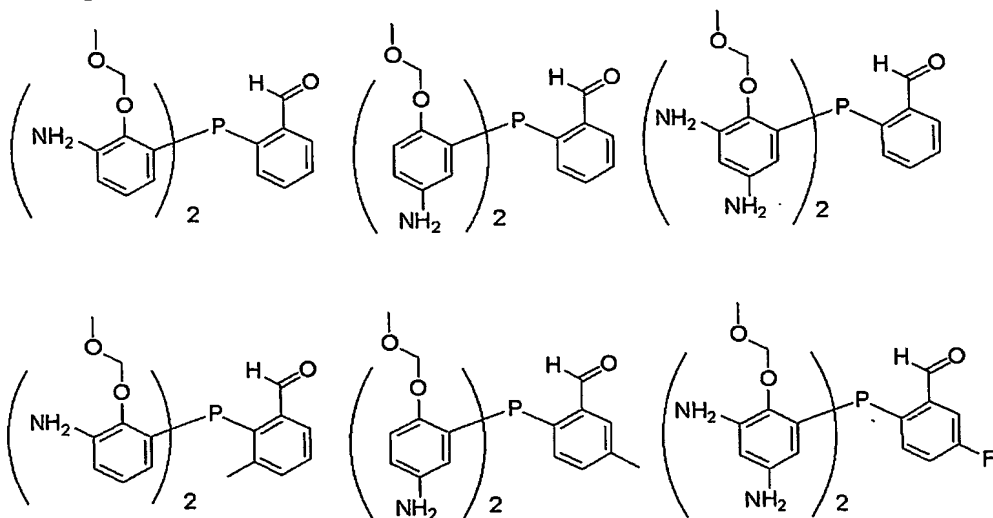
## 【0131】



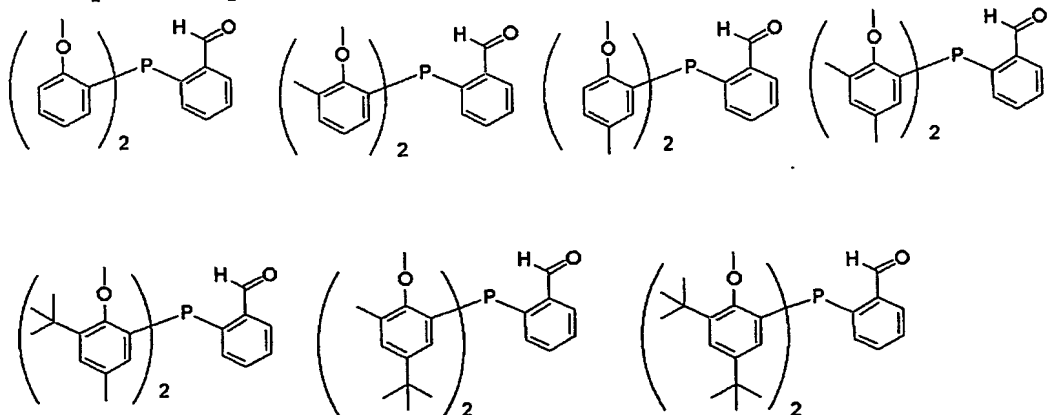
【0132】



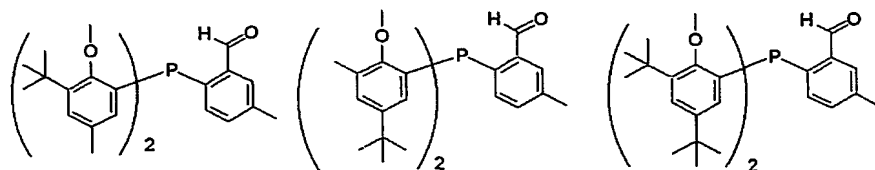
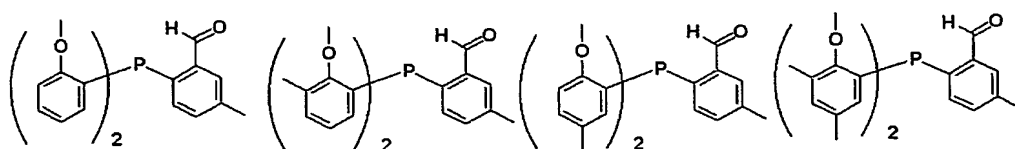
【0133】



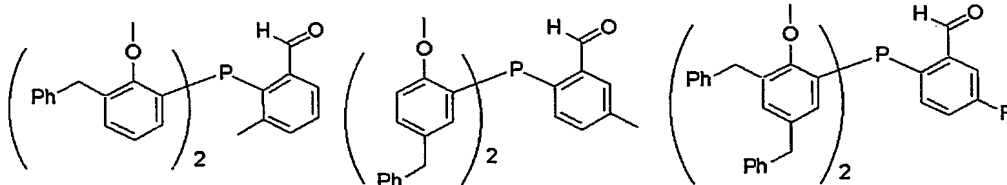
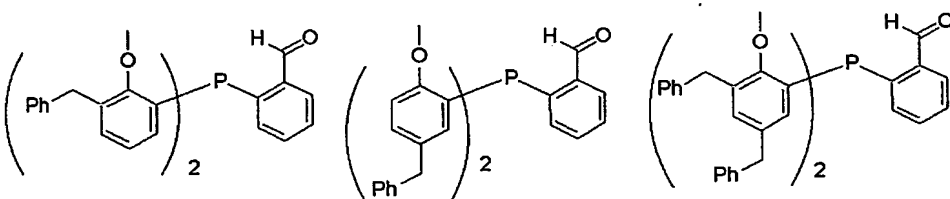
【0134】



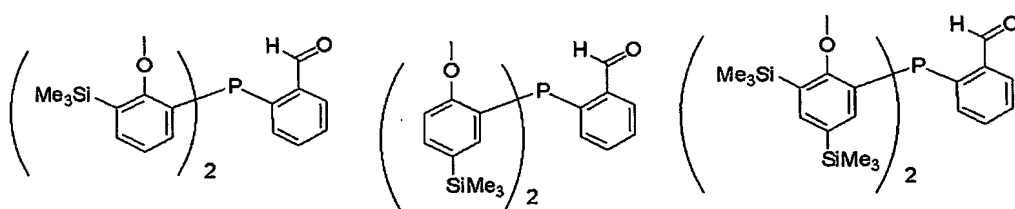
【0135】



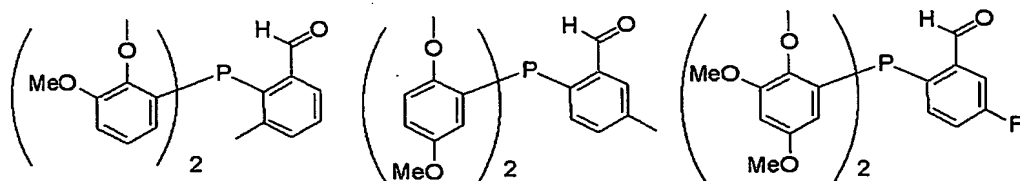
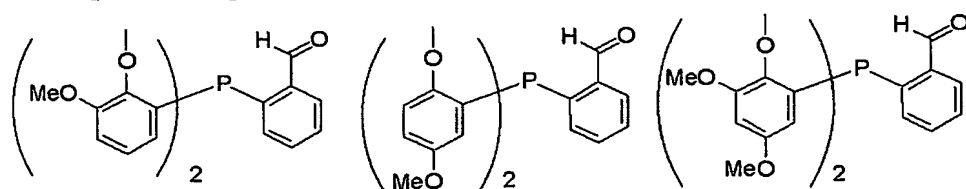
【0136】



【0137】

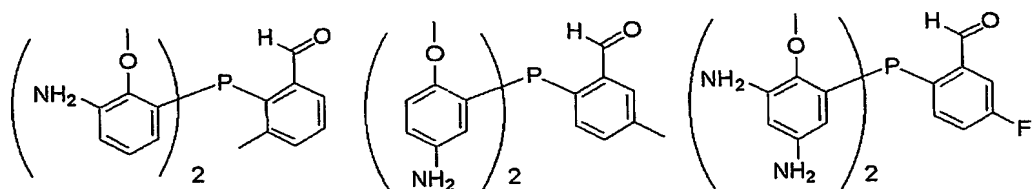
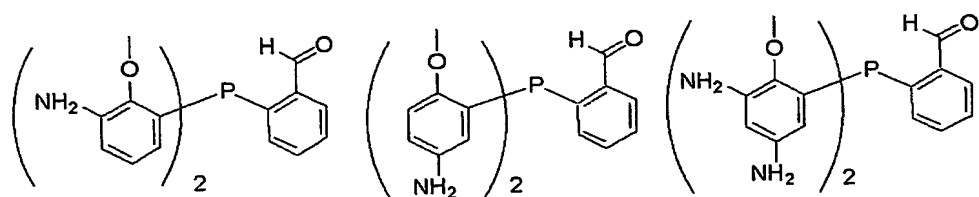


【0138】

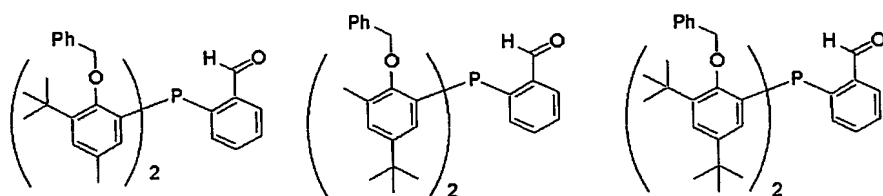
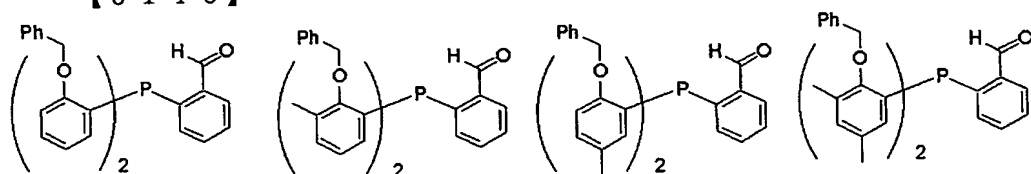


【0139】

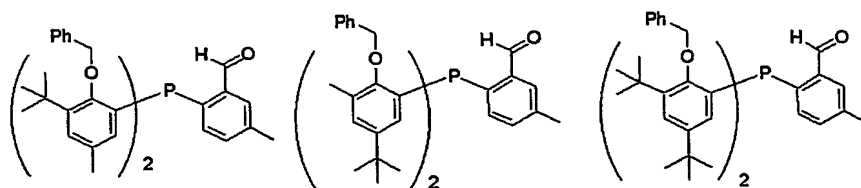
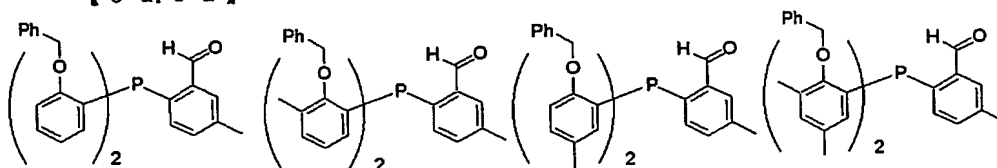




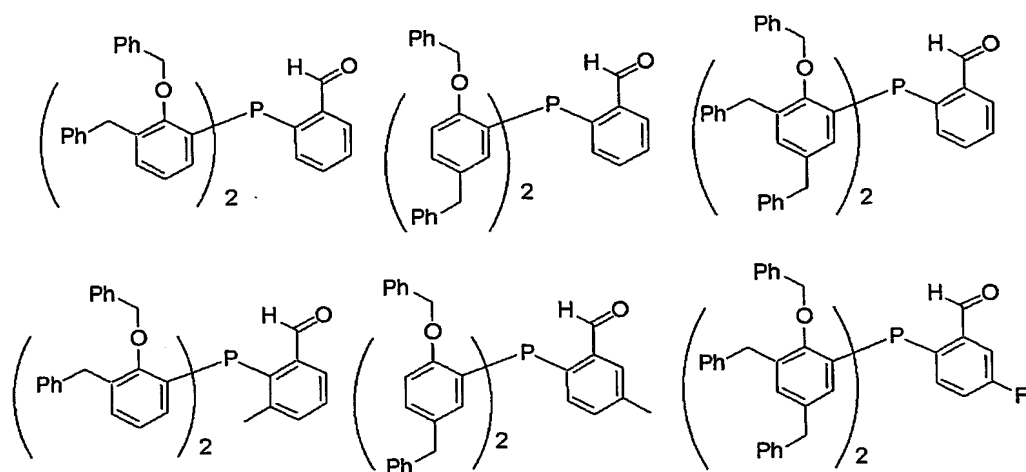
【0140】



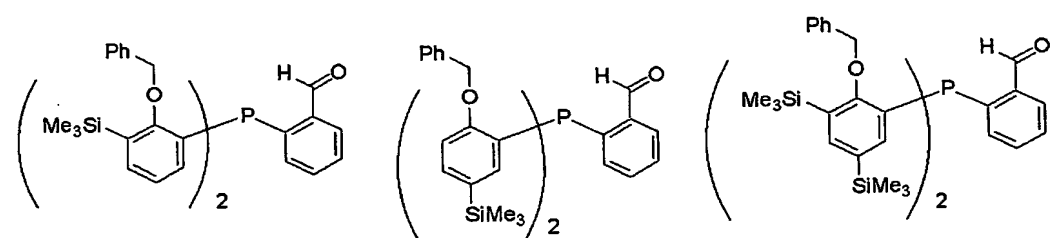
【0141】



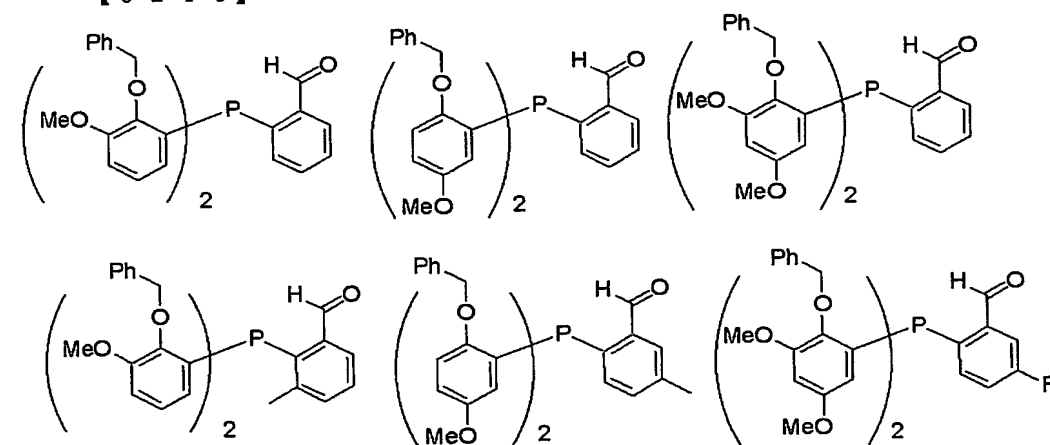
【0142】



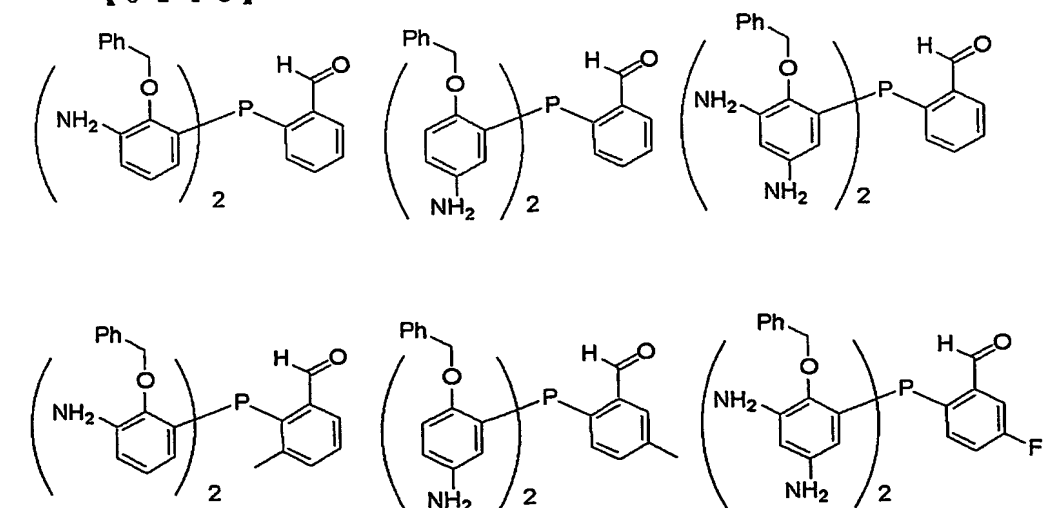
【0143】



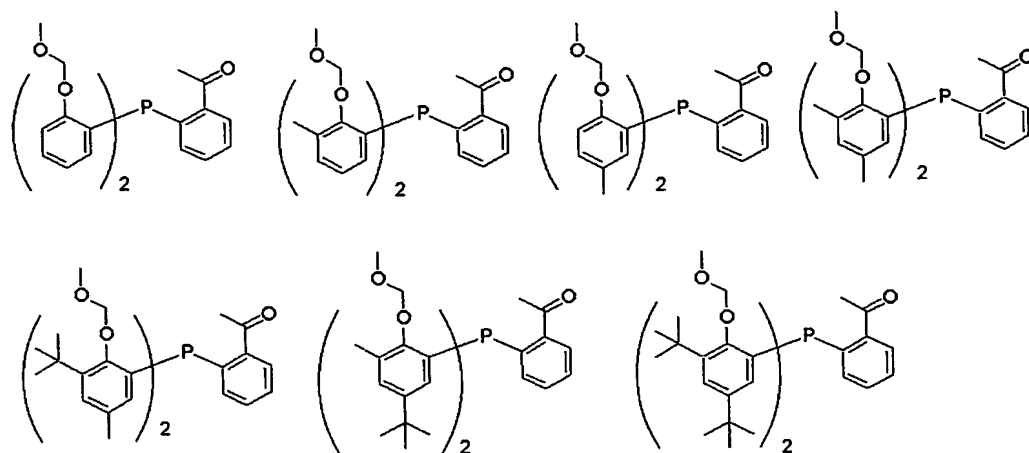
【0144】



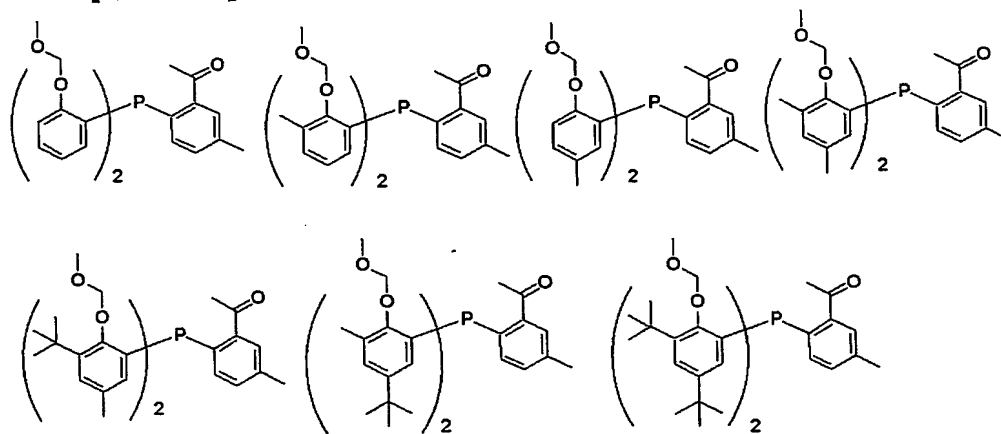
【0145】



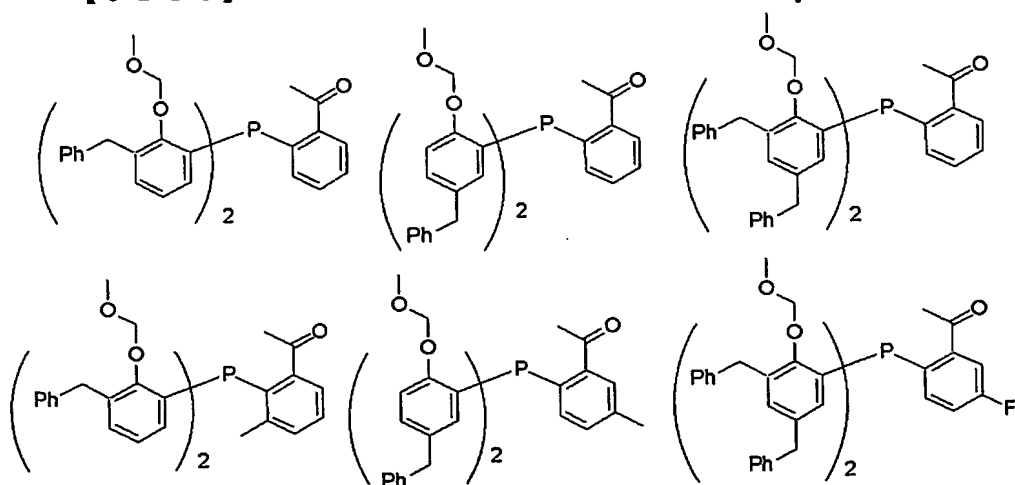
【0146】



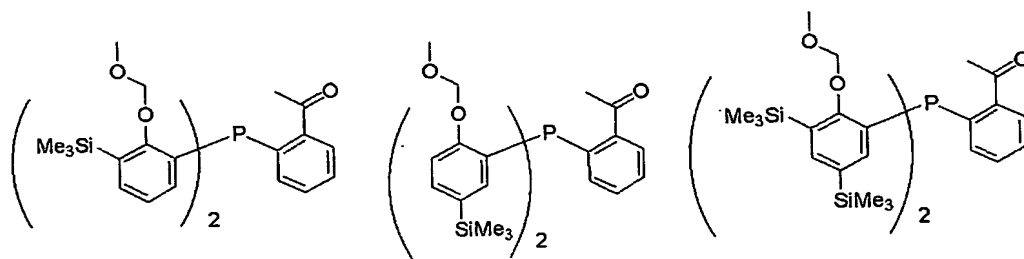
【0147】



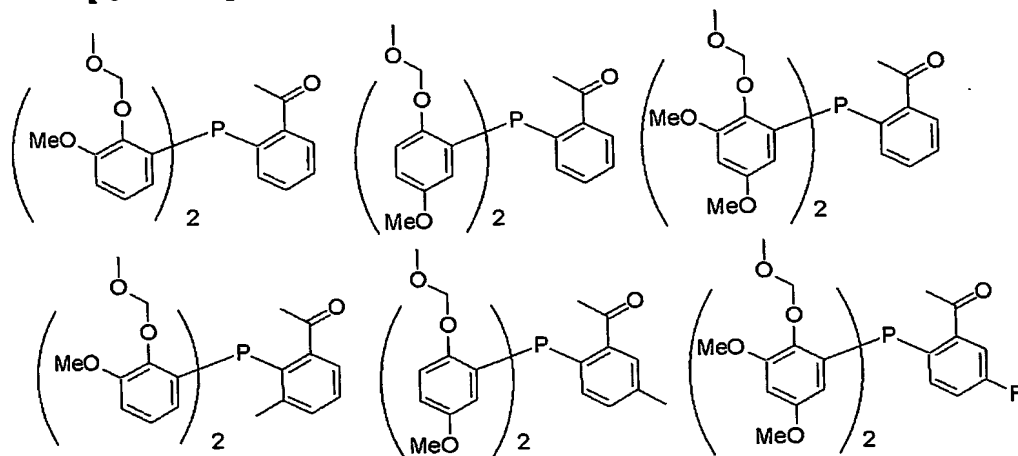
【0148】



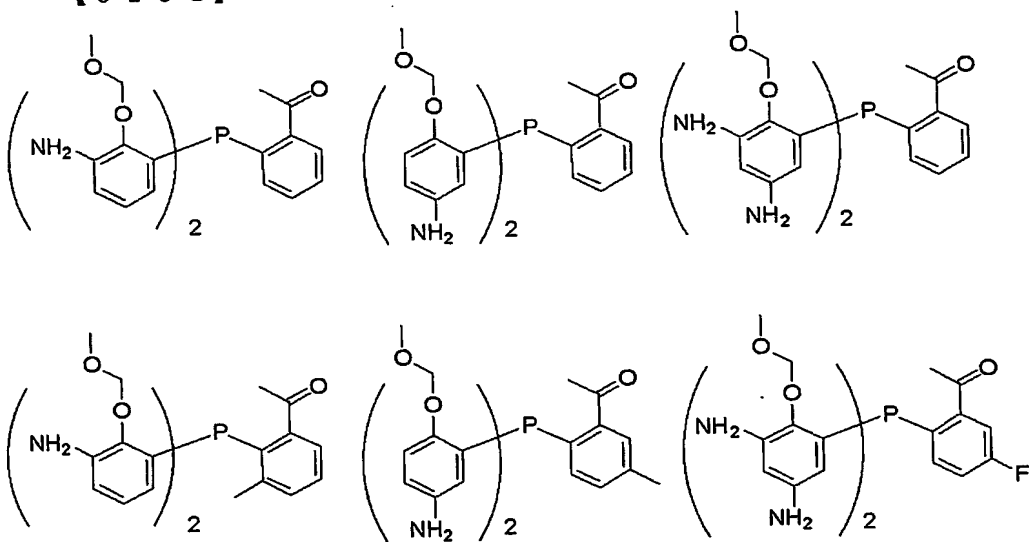
【0149】



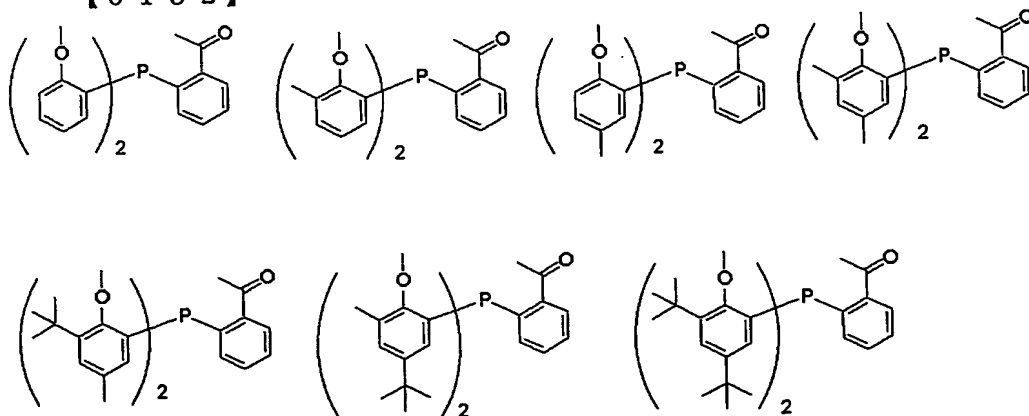
【0150】



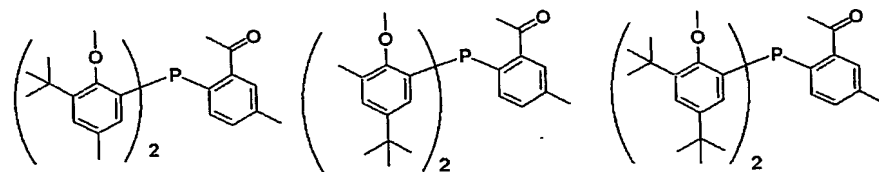
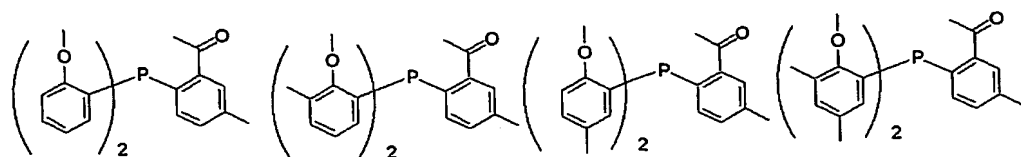
【0151】



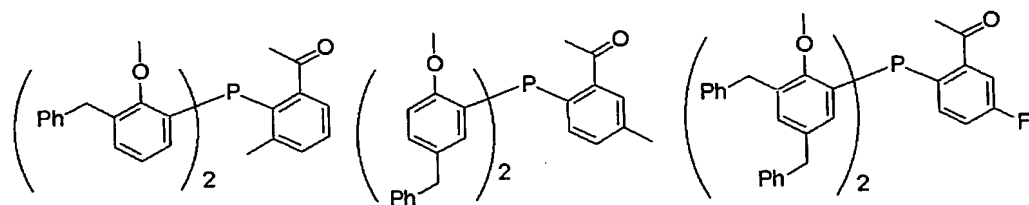
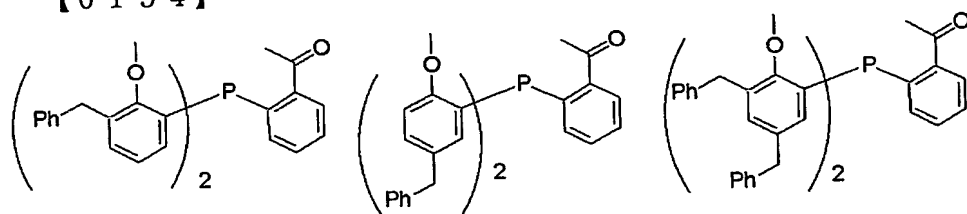
【0152】



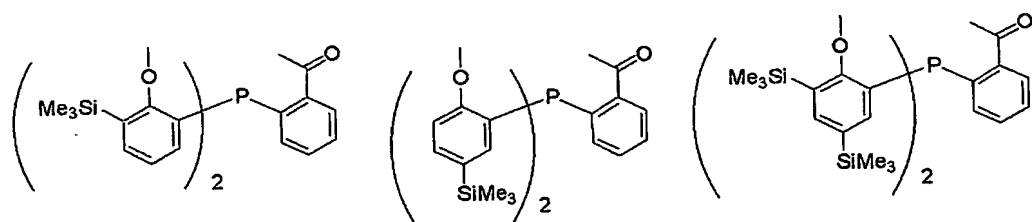
【0153】



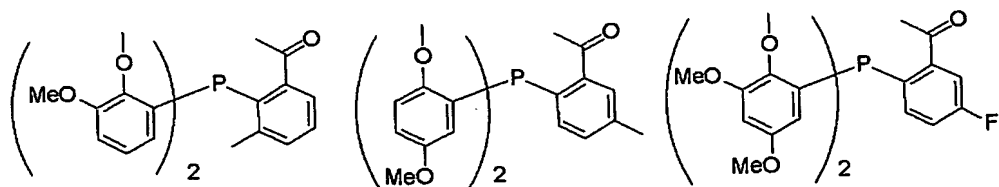
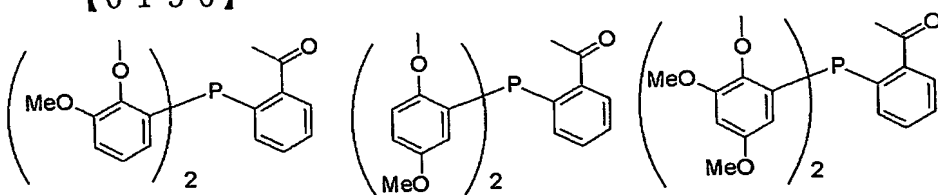
【0154】



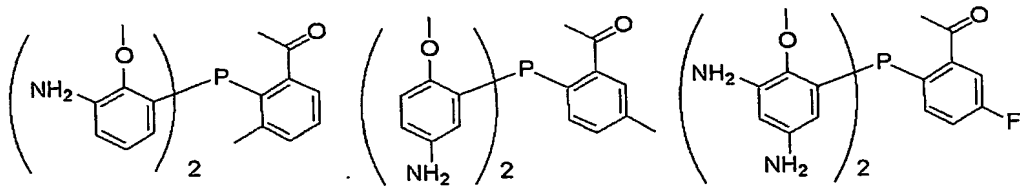
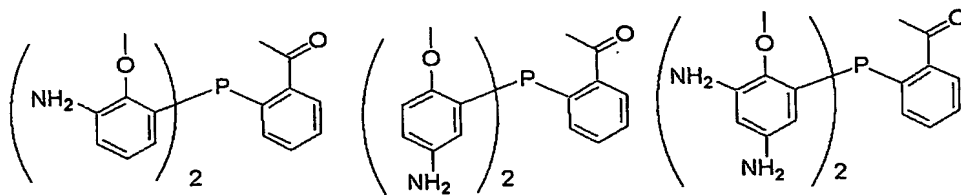
【0155】



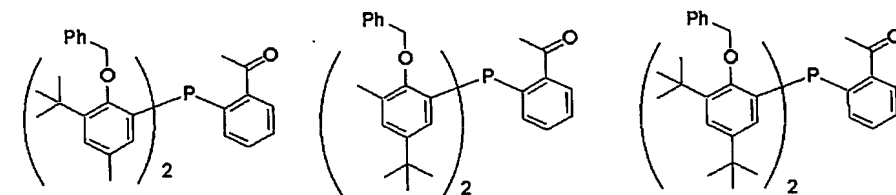
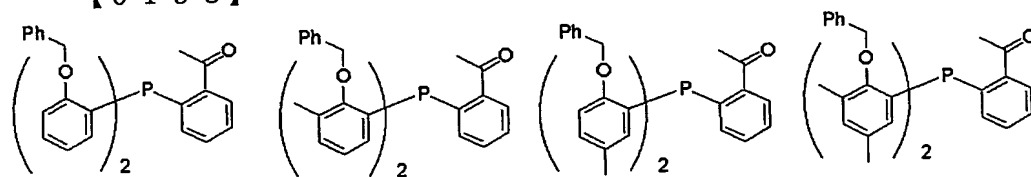
【0156】



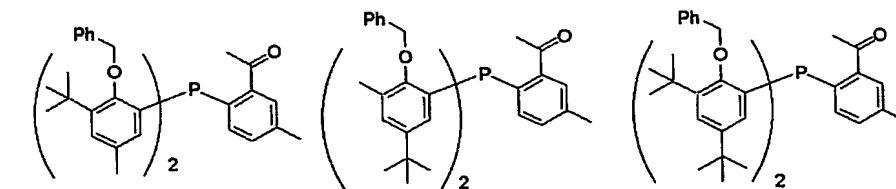
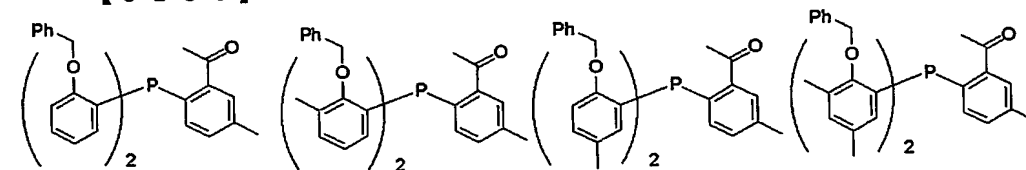
【0157】



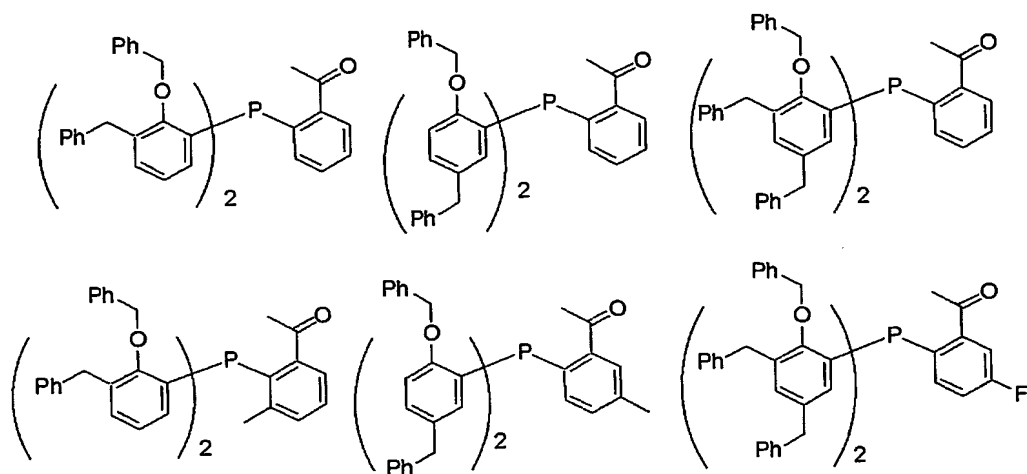
【0158】



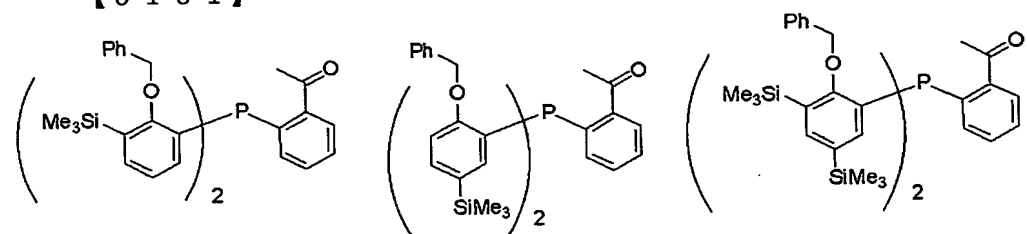
【0159】



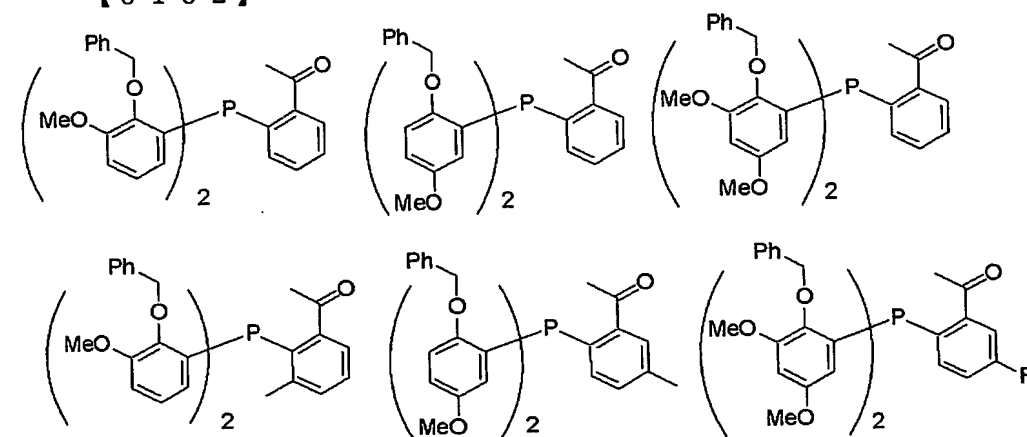
【0160】



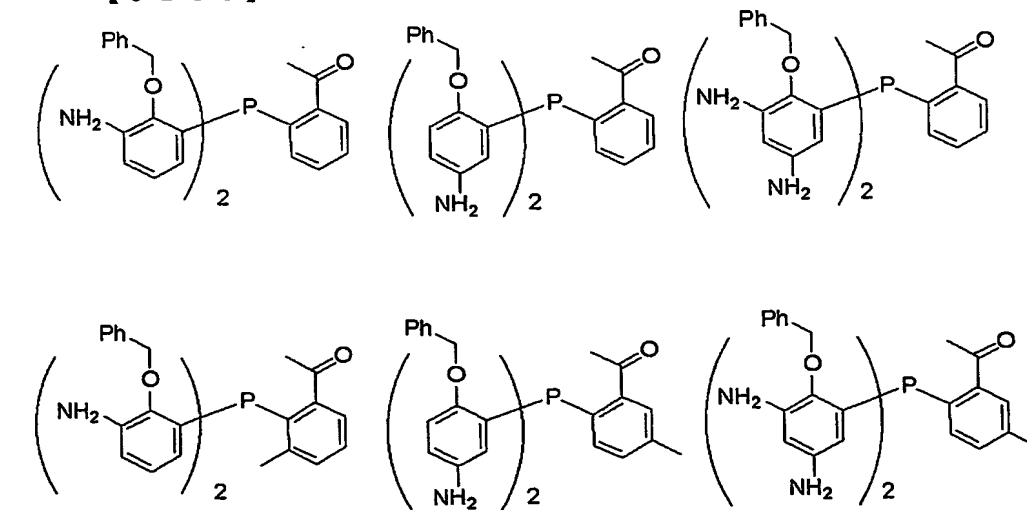
【0161】



【0162】

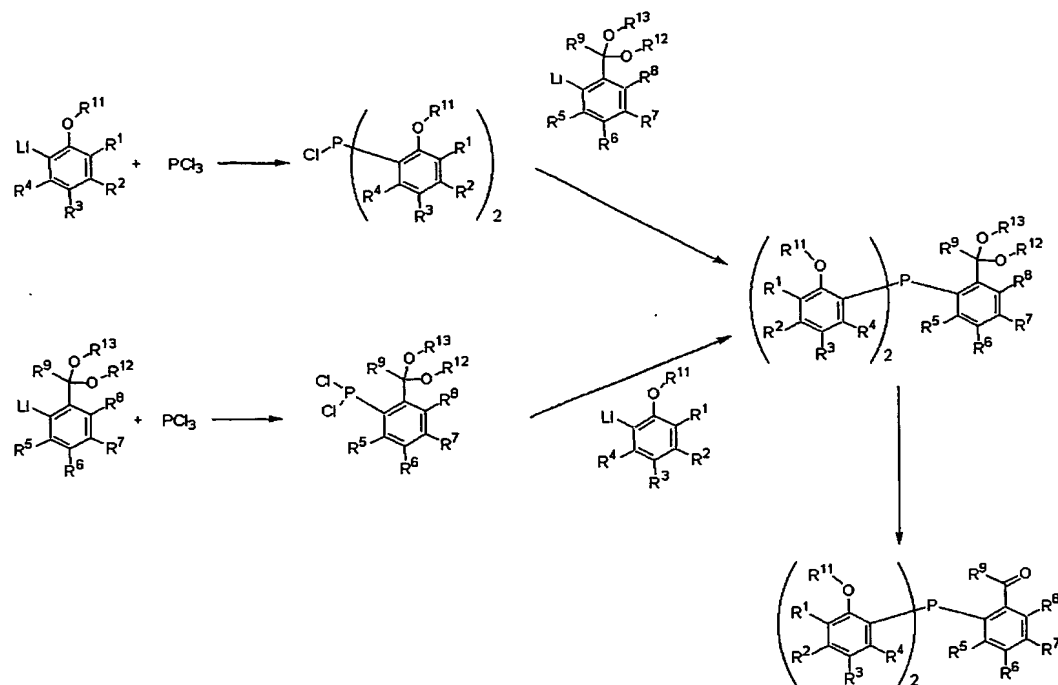


【0163】



【0164】

式(4)で示されるトリアリールホスフィン化合物は、例えば、以下に示す方法にて合成することができる。



(式中、A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{11}$  は、前記と同じ意味を表す。)

#### 【実施例】

##### 【0165】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、実施例におけるポリマーの性質は、下記の方法により測定した。

##### 【0166】

[分子量および分子量分布]

Rapid GPC (Symyx 社製) を用いて以下の条件により測定した。

送液装置 : (LCポンプ) Gilson 社製

Model 305 (ポンプヘッド 25.5C)

カラム : Polymer Laboratories (PL) 社製

PL gel Mixed-B 10  $\mu$ m

7.5mm  $\phi$   $\times$  300mm

移動相 : o-ジクロロベンゼン

溶解溶媒 : 1,2,4-トリクロロベンゼン

流量 : 2 ml/分

カラム温度 : 160  $^{\circ}$ C

検量線 : PL 社標準品 ポリスチレン (PS) 8 試料

(標準 PS 分子量) 5,000、10,050、28,500、65,500

185,400、483,000、1,013,000、3,390,000

##### 【0167】

[融点]

SAMMS (Sensor Array Modular System) (Symyx 社製) を用いて以下の条件により測定した。

測定モード : 熱容量スペクトロスコピーによる融解温度測定



雰囲気ガス : 真空条件 ( $3.0 \times 10^{-4}$  Torr以下)  
 温度プログラム : (スタート) 室温  
 (昇温速度) 約  $50^\circ\text{C}/\text{分}$   
 (ホールド)  $200^\circ\text{C}$  (0分)

## 【0168】

[Me分岐]

IR (Bruker社製EQUINOX55) を用いて以下の条件により測定した。

測定モード: 反射透過法 (鏡面にフィルム作成)

プランク : 鏡面 (Air)

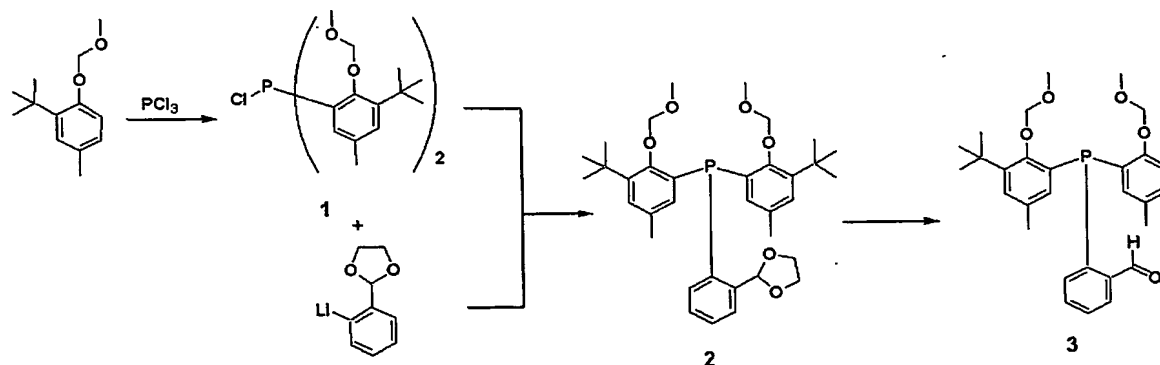
測定条件 : (分解能)  $2\text{ cm}^{-1}$ 、(積算回数) 128回、  
 (波長)  $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$

## 【0169】

合成

[合成参考例1]

[化合物3の合成]



1-メトキシメトキシ-2-tert-ブチル-4-メチルベンゼン (2.08 g、10.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (23.5 mL) に  $-78^\circ\text{C}$  で n-ブチルリチウム 1.56 M ヘキサン溶液 (7.05 mL) を滴下し、室温まで昇温し1時間攪拌した。反応混合液を三塩化リン (0.69 g、5.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (23.5 mL) に  $-78^\circ\text{C}$  にて滴下し、室温に昇温し5時間攪拌した。不溶物を濾別した濾液を減圧留去することにより化合物1を定量的に得た。

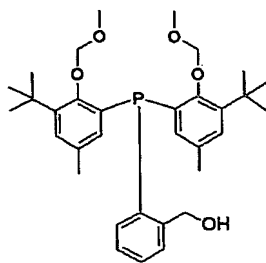
2-(4-オプロモフェニル)-1,3-ジオキソラン (11.15 g、50.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (180.6 mL) に、 $-78^\circ\text{C}$  で n-ブチルリチウム 1.56 M ヘキサン溶液 (35.3 mL) を滴下し、室温まで昇温し2時間攪拌した。反応混合液を  $-78^\circ\text{C}$  に冷却し、化合物1 (24.05 g、50.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (77.4 mL) を滴下し、室温まで昇温し10時間攪拌した。脱イオン水 (200.0 mL) とトルエン (200.0 mL) を加え反応を停止し、有機層を飽和食塩水 (100 mL) で洗浄した後、溶媒を留去し、淡黄色油状として粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=30/1→4/1) により精製を行い、白色固体の化合物2を9.52 g (収率32.0%) 得た。

化合物2 (1.49 g、2.50 mmol) のテトラヒドロフラン/水=10/1溶液 (46.3 mL) に室温で98%硫酸 (1.32 g) を加え室温で3時間攪拌した。脱イオン水 (70.0 mL) とトルエン (50.0 mL) を加え反応を停止し、有機層を飽和食塩水 (70 mL) で洗浄した後、溶媒を留去し淡黄色油状として化合物3を定量的に得た。

## 【0170】

[実施例1]

[化合物4の合成]



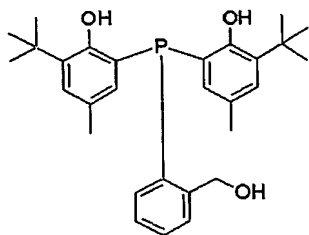
化合物 3 (2.75 g、5.0 mmol) のエタノール溶液 (350 mL) に水素化ホウ素ナトリウム (0.95 g、25.0 mmol) を室温で添加し 3 時間攪拌した。脱イオン水 (100.0 mL) とトルエン (100.0 mL) を加え反応を停止し、有機層を飽和食塩水 (70 mL) で洗浄した後、硫酸ナトリウムにて乾燥後溶媒を留去し、淡黄色油状として粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=10/1→4/1) により精製を行い、白色固体の化合物 4 を 2.00 g (収率 74.1%) 得た。

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.39 (18H)、2.12 (6H)、3.47 (6H)、4.80 (2H)、5.16–5.21 (4H)、6.35 (2H)、6.90 (1H)、7.14–7.61 (5H)

【0171】

[実施例 2]

[化合物 5 の合成]



5

化合物 4 (1.5 g、2.71 mmol) の酢酸エチル/メタノール=1/1 溶液 (60.0 mL) に室温でアセチルクロライド (0.64 g、8.14 mmol) を加え室温で 15 時間攪拌した。溶媒を減圧留去することにより、白色固体として化合物 5 を 1.06 g (84.5%) で得た。

$^1\text{H}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  1.46 (18H)、1.82 (6H)、5.07 (2H)、6.17–7.32 (7H)

MS スペクトル (EI) 464 (M<sup>+</sup>)

【0172】

[実施例 3]

[遷移金属錯体の合成]

化合物 5 (0.46 g、1.00 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (7.85 mL) に、−78℃で *n*-ブチルリチウム 1.57 M ヘキサン溶液 (1.91 mL) を滴下し、室温まで昇温し 1 時間攪拌した。反応混合液を −78℃にて四塩化チタニウム−2 テトラヒドロフラン錯体 (0.33 g、1.00 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (7.85 mL) に滴下した。室温まで昇温し 10 時間攪拌し溶媒を減圧留去後、トルエン (10.0 mL) を加え、不溶物を濾別した濾液を減圧留去することにより、遷移金属錯体を赤色固体として 330 mg 得た。

$^3\text{P}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  −1.18

MS スペクトル (EI) 971

## 【0173】

重合

## 【実施例4】

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL を仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100  $\mu$ mol)、実施例3で得られた遷移金属錯体 (0.10  $\mu$ mol) を加え20分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $6.8 \times 10^6$  g 製造した。

## 【0174】

## 【実施例5】

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L、1.0 M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例4と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $1.0 \times 10^5$  g 製造した。

## 【0175】

## 【実施例6】

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例4と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $3.0 \times 10^6$  g 製造した。

## 【0176】

## 【実施例7】

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L、1.0 M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例4と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $3.2 \times 10^6$  g 製造した。

## 【0177】

## 【実施例8】

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン (60  $\mu$ L) を仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、MMAO (100  $\mu$ mol)、実施例3で得られた遷移金属錯体 (0.10  $\mu$ mol) を加え20分間重合した。重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) =  $3.1 \times 10^6$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 2.6、融点 ( $T_m$ ) = 104.7℃であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $5.7 \times 10^6$  g 製造した。

## 【0178】

## 【実施例9】

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L、1.0 M、関東化学)、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例8と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $1.0 \times 10^5$  g 製造した。

## 【0179】

## 【実施例10】

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L、1.0 M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例8と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) =  $5.3 \times 10^5$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 10.1、融点 ( $T_m$ ) = 135.5℃であるポリマーをチタニウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $2.6 \times 10^6$  g 製造した。

## 【0180】

## 【実施例11】

MMAO の代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L、1.0 M

、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート( $0.30\mu\text{mol}$ )を用いた以外は実施例8と同様に重合を行った。重合の結果、分子量( $M_w$ )= $1.7\times 10^6$ 、分子量分布( $M_w/M_n$ )= $22.8$ 、融点( $T_m$ )= $118.0^\circ\text{C}$ であるポリマーをチタニウム $1\text{mol}$ 当たり、1時間当たり、 $2.7\times 10^6\text{g}$ 製造した。

## 【0181】

## [実施例12]

オートクレーブに窒素下で、トルエン $5.0\text{mL}$ 、1-ヘキセン( $50\mu\text{L}$ )を仕込み、 $70^\circ\text{C}$ で安定させた後、エチレンを $0.60\text{MPa}$ まで加圧し安定させた。ここに、MMAO( $1.00\mu\text{mol}$ )、実施例3で得られた遷移金属錯体( $0.10\mu\text{mol}$ )を加え20分間重合した。重合の結果、分子量( $M_w$ )= $2.1\times 10^6$ 、分子量分布( $M_w/M_n$ )= $5.1$ 、融点( $T_m$ )= $115.5^\circ\text{C}$ であるポリマーをチタニウム $1\text{mol}$ 当たり、1時間当たり、 $4.4\times 10^6\text{g}$ 製造した。

## 【0182】

## [実施例13]

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液( $40\mu\text{L}$ 、 $1.0\text{M}$ 、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート( $0.30\mu\text{mol}$ )を用いた以外は実施例12と同様に重合を行った。重合の結果、分子量( $M_w$ )= $6.9\times 10^5$ 、分子量分布( $M_w/M_n$ )= $19.7$ 、融点( $T_m$ )= $118.8^\circ\text{C}$ であるポリマーをチタニウム $1\text{mol}$ 当たり、1時間当たり、 $9.0\times 10^5\text{g}$ 製造した。

## 【0183】

## [実施例14]

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液( $40\mu\text{L}$ 、 $1.0\text{M}$ 、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート( $0.30\mu\text{mol}$ )を用いた以外は実施例12と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム $1\text{mol}$ 当たり、1時間当たり、 $8.0\times 10^5\text{g}$ 製造した。

## 【0184】

## [実施例15]

オートクレーブに窒素下で、トルエン $5.0\text{mL}$ 、1-ヘキセン( $40\mu\text{L}$ )を仕込み、 $130^\circ\text{C}$ で安定させた後、エチレンを $0.60\text{MPa}$ まで加圧し安定させた。ここに、MMAO( $1.0\mu\text{mol}$ )、実施例3で得られた遷移金属錯体( $0.10\mu\text{mol}$ )を加え5分間重合した。重合の結果、ポリマーをチタニウム $1\text{mol}$ 当たり、1時間当たり、 $6.0\times 10^5\text{g}$ 製造した。

## 【0185】

## [実施例16]

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液( $4\mu\text{L}$ 、 $1.0\text{M}$ 、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート( $0.030\mu\text{mol}$ )を用いた以外は実施例15と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム $1\text{mol}$ 当たり、1時間当たり、 $3.0\times 10^5\text{g}$ 製造した。

## 【0186】

## [実施例17]

MMAOの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液( $4\mu\text{L}$ 、 $1.0\text{M}$ 、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート( $0.30\mu\text{mol}$ )を用いた以外は実施例15と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをチタニウム $1\text{mol}$ 当たり、1時間当たり、 $6.0\times 10^5\text{g}$ 製造した。

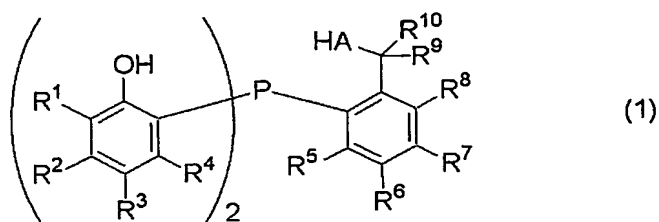
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 遷移金属錯体を提供すること。

【解決手段】

式 (1)



(式中、Aは元素の周期律表の第16族の元素を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  は、同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基等、置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルコキシル基、置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基等を示す。)

で示される置換フェノールと遷移金属化合物と反応させて得られる遷移金属錯体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 0 2 7 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社